

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ НАДІЙНОСТІ КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра за освітньою
програмою «Мікро- та наноелектроніка»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2019

Фізичні основи надійності: Конспект лекцій [Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня магістра за освітньою програмою «Мікро- та наноелектроніка» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: Ю. В. Діденко, Д. Д. Татарчук, О. В. Бакунцев. – Електронні текстові дані (1 файл: 2,73 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 176 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 6 від 21.02.2019 р.)
за поданням Вченої ради Факультету електроніки (протокол № 01/2019 від 28.01.2019 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ НАДІЙНОСТІ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Укладачі: *Діденко Юрій Вікторович*, канд. техн. наук, доц.
Татарчук Дмитро Дмитрович, канд. техн. наук, доц.
Бакунцев Олександр Васильович, канд. техн. наук, доц.

Відповідальний
редактор *Борисов, О. В.*, канд. техн. наук, професор

Рецензент: *Мельник, І. В.*, д-р техн. наук, доцент

Розглянуто старіння виробів електронної техніки як термодинамічний процес, умови протікання термодинамічних процесів і кінетичне рівняння нерівноважної термодинаміки, механізми старіння, які пов'язані із перерозподілом речовини, вплив природи матеріалу виробу та умов його експлуатації на швидкість протікання цих процесів, хімічну природу старіння, кінетику хімічних перетворень різного типу, електрохімічну корозію, кінетику руйнування твердого тіла під впливом механічної напруги, вплив характеру навантаження на процес руйнування та теорію Гриффітса. Описано руйнівні й неруйнівні (локальні та інтегральні) методи технічної діагностики виробів і методи підвищення стійкості виробів до різних механізмів старіння та механічних навантажень.

Для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за освітньою програмою «Мікро- та наноелектроніка». Також може бути корисним студентам, аспірантам і науковим співробітникам, які спеціалізуються на мікро- та наносистемній техніці.

Зміст

Основні позначення	6
Вступ.....	9
1. Основні категорії та визначення теорії надійності.....	11
2. Старіння як термодинамічний процес	15
2.1. Основні поняття термодинаміки	15
2.1.1. Термодинамічні системи.....	15
2.1.2. Стан термодинамічної рівноваги	16
2.1.3. Термодинамічні процеси.....	17
2.1.4. Умови перебігання термодинамічних процесів	19
2.1.5. Вплив зовнішніх факторів на ймовірність перебігання термодинамічних процесів	22
2.2. Кінетичне рівняння нерівноважної термодинаміки	26
3. Механізми старіння, пов'язані з перерозподілом речовини	37
3.1. Дифузійний механізм старіння.....	38
3.1.1. Підвищення стійкості виробів до дифузійного механізму старіння	47
3.2. Електродифузійний механізм старіння	49
3.2.1. Електродифузійне старіння діелектриків.....	51
3.2.2. Підвищення стійкості діелектриків до електродифузійного механізму старіння	56
3.2.3. Електродифузійне старіння провідників.....	59
3.2.4. Підвищення стійкості металів до електродифузійного механізму старіння	62

3.3.	Термодифузійний механізм старіння.....	64
3.3.1.	Особливості електродифузійного старіння провідників у теплових полях.....	68
3.3.2.	Підвищення стійкості виробів до термодифузійного механізму старіння	70
3.4.	Бародифузійний механізм старіння	70
3.4.1.	Підвищення стійкості виробів до бародифузійного механізму старіння	73
4.	Хімічна природа старіння.....	77
4.1.	Основні положення теорії хімічних перетворень.....	78
4.1.1.	Класифікація хімічних перетворень	78
4.1.2.	Енергія активації хімічної реакції.....	80
4.1.3.	Основи теорії активних зіткнень.....	83
4.2.	Кінетика хімічних перетворень	85
4.2.1.	Кінетика простих необоротних перетворень	85
4.2.2.	Кінетика складних перетворень	88
4.2.3.	Кінетика оборотних процесів	90
4.2.4.	Кінетика каталітичних процесів.....	96
4.2.5.	Кінетика гетерогенних перетворень	99
4.3.	Електрохімічна корозія	110
4.4.	Корозійний захист виробів.....	120
5.	Руйнування твердого тіла під дією механічної напруги.....	126
5.1.	Термофлуктуаційна природа руйнування твердого тіла	126
5.2.	Вплив характеру навантаження на руйнування твердого тіла...	134
5.3.	Кінетика руйнування твердого тіла	138
5.4.	Підвищення стійкості виробів до механічних навантажень	141

6. Технічна діагностика	145
6.1. Руйнівні методи діагностики	146
6.2. Локальні методи неруйнівної діагностики.....	152
6.2.1. Методи реєстрації внутрішніх полів матеріалу виробу....	152
6.2.2. Методи дефектоскопії по реакції виробу на випромінювання.....	159
6.3. Інтегральні методи діагностики	166
Література	174

Основні позначення

A – робота; вихідна речовина

A_k – корисна робота

a – стала кристалічної ґратки; атомний радіус; термодинамічна активність

C – концентрація; електрична ємність

D – коефіцієнт дифузії

D_0 – константа дифузії (частотний фактор)

d – товщина

E – напруженість електричного поля; модуль пружності

F – вільна енергія; сила; число Фарадея

f – сила; частота

G – енергія (потенціал) Гіббса

H – ентальпія

h – стала Планка

I – потік речовини або енергії

i – сила струму

j – густина струму

k – стала Больцмана; коефіцієнт Генрі; електрохімічний еквівалент речовини

\tilde{L}_{ij} – кінетичні коефіцієнти (коефіцієнти Онзагера)

l – товщина

m – маса

N – концентрація атомів

n – концентрація електронів

p – тиск; тепловий потік; потужність

Q – кількість теплоти; кількість речовини; кількість електрики

q – заряд електрона; коефіцієнт перенапруження атомному зв'язку

R – продукт реакції; універсальна газова стала; опір

r – швидкість хімічної реакції
 r_0 – константа швидкості хімічної реакції
 S – ентропія; площа; побічний продукт реакції
 T – температура; період часу
 t – час
 U – внутрішня енергія; електрична напруга
 V – об'єм
 X – термодинамічна сила; ступінь перетворення вихідної речовини
 x – товщина шару продукту реакції
 Z – валентність
 $Z_{\text{еф}}$ – ефективний заряд захоплення іона електронами
 Γ – газ
 E – енергія
 E_a – енергія активації
 K_a – коефіцієнт абсорбції
 K_n – коефіцієнт прискорення; коефіцієнт поляризації
 K_p – константа рівноваги хімічної реакції
 P – рідина
 T – тверде тіло
 α – параметр термодинамічної системи; температурний коефіцієнт лінійного розширення матеріалу
 α^0 – рівноважне значення параметру термодинамічної системи α
 β – стала газоперенесення
 γ – коефіцієнт активності; структурний коефіцієнт
 δ – товщина примежового шару (газової плівки)
 ε – електродний потенціал; діелектрична проникність
 λ – теплопровідність
 μ – хімічний потенціал; рухливість
 ν – частота

ρ – питомий опір

σ – механічна напруга; переріз розсіювання іона; питома провідність

τ – стала часу дифузійного процесу (стала часу релаксації)

v – швидкість

ϕ – електричний потенціал

ω – кругова частота

Вступ

У вирішенні проблеми збереження енергетичних і матеріальних ресурсів важливу роль відіграє підвищення надійності, зокрема збільшення тривалості безвідмовної роботи виробів електронної промисловості.

Для забезпечення необхідного рівня надійності виробу необхідно:

1. Встановити закономірності виникнення відмов.
2. Вивчити вплив зовнішніх і внутрішніх факторів на надійність.
3. Встановити кількісні характеристики та методи оцінки й розрахунку надійності.
4. Розробити методи випробувань на надійність.
5. Визначити методи забезпечення надійності при проектуванні й виготовленні та збереження надійності при експлуатації.

Ці завдання принципово можуть бути вирішені двома шляхами.

Перший шлях – ймовірнісний – заснований на вивченні статистичних, ймовірнісних закономірностей появи відмов безлічі однотипних пристроїв. Із усієї сукупності можливих станів пристроїв враховуються лише два: роботоздатний та нероботоздатний. Відмова при цьому розглядається як випадкова подія, яка полягає в тому, що пристрій у цей момент перебуває в нероботоздатному стані. За такого підходу показники надійності не пов'язані безпосередньо з фізичними характеристиками пристроїв і з факторами, які впливають на них, а значення цих показників визначаються за результатами тривалих і дорогих випробувань. Такий підхід не дає можливості однозначно встановити причину відмови та ввести зворотний зв'язок у проектування й виготовлення виробів. Підвищення надійності складних систем забезпечується резервуванням їх основних елементів.

Другий шлях – детерміністичний¹ – заснований на вивченні того, як змінюються параметри елементів технічних пристроїв з плином часу, які

¹ Детермінізм – філософське вчення про об'єктивний закономірний взаємозв'язок і причинну зумовленість явищ матеріального і духовного світу.

фізико-хімічні процеси відбуваються в пристроях при зберіганні й експлуатації, яка природа й механізм відмови. Поточний стан виробу і його елементів у цьому випадку описується рівняннями, які відображають детерміновані фізичні й хімічні закономірності. Це дозволяє при заданих умовах експлуатації визначити не тільки момент і механізм відмови виробу, але й зовнішні та внутрішні умови, за яких цей механізм буде подавлений або загальмований, що забезпечує можливість гнучкого й оперативного керування надійністю виробів і елементів на стадіях проектування й виробництва. Організація виробництва високонадійних елементів – альтернатива резервуванню в підвищенні надійності складних систем.

Надійність виробів має забезпечуватися рядом заходів на усіх стадіях життя електронних виробів: проектуванні, виробництві та експлуатації. Але традиційні заходи, розроблені на засадах теорії ймовірності та математичної статистики, не спроможні вирішити питання надійності для виробів високої надійності, а також виробів дрібносерійного виробництва та одноразового використання, до яких відносяться сучасні напівпровідникові мікросхеми та сенсори. Тому, враховуючи важливість проблеми надійності, підготовка магістрів, які навчаються за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка» включає курс «Фізичні основи надійності». Основними завданнями курсу є: визначення основних механізмів старіння та відмови технічних об'єктів та умови їх протікання; встановлення для основних механізмів старіння зв'язку параметрів надійності з характеристиками матеріалу та умовами зберігання, транспортування та експлуатації; визначення руйнівних та неруйнівних методів оцінки технічного стану напівпровідникових виробів; розроблення конструкторських та технологічних заходів з підвищення надійності напівпровідникових приладів на стадіях проектування та виробництва.

1. ОСНОВНІ КАТЕГОРІЇ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ТЕОРІЇ НАДІЙНОСТІ

Усі вироби електронної промисловості характеризуються якістю. Якість виробу – сукупність властивостей, яка визначає ступінь придатності виробу для використання по його призначенню. У процесі експлуатації внаслідок зношування й необоротних процесів старіння характеристики виробу змінюються, і, отже, змінюється його якість. Зміна якості виробу в часі характеризує його надійність.

Надійність – це властивість виробу виконувати задані функції, зберігаючи свої експлуатаційні показники в певних межах, протягом необхідного проміжку часу при дотриманні режимів експлуатації, обслуговування, зберігання й транспортування.

Надійність виробу оцінюється за наступними його характеристиками: роботоздатність, довговічність, безвідмовність, ремонтпридатність, збережуваність, стійкоздатність, керованість, безпечність.

Роботоздатність – стан виробу, за якого він здатний виконувати задані функції з параметрами, установленими вимогами технічної документації.

Довговічність – властивість виробу зберігати роботоздатність до граничного стану за встановленої системи технічного обслуговування й ремонтів. Граничний стан визначається неможливістю подальшої експлуатації, обумовленою зниженням ефективності або вимогами безпеки. Час експлуатації до граничного стану називається ресурс.

Безвідмовність – властивість виробу зберігати роботоздатність протягом заданого інтервалу часу без вимушених перерв.

Ремонтпридатність – пристосованість виробу до попередження, виявлення й усунення відмов і несправностей за допомогою проведення профілактичного обслуговування й ремонтів.

Збережуваність – властивість виробу підтримувати свої експлуатаційні показники протягом і після строку зберігання й транспортування, установленого технічною документацією.

Стійкоздатність – властивість виробу неперервно зберігати стійкість протягом заданого часу (стійкість – здатність системи вертатися до усталеного або близького до нього режиму після різного роду збурень).

Керованість – властивість виробу підтримувати нормальний режим за допомогою керування.

Безпечність – властивість виробу не допускати ситуацій, небезпечних для людей і навколишнього середовища.

Надійність характеризується подіями відмови й відновлення.

Відмовою називається випадкова подія, яка полягає в порушенні роботоздатності виробу, тобто в переході виробу з одного рівня роботоздатності або функціонування на іншій, більш низький або у повністю нероботоздатний стан.

Відмови класифікують за рядом ознак.

1. За ступенем порушення роботоздатності розрізняють повні відмови й часткові.

2. За зв'язком із відмовами інших об'єктів – залежні й незалежні. Якщо відмова якого-небудь об'єкта в системі не є наслідком відмов інших об'єктів, то така відмова називається незалежною. Якщо ж при відмові об'єкта змінюється ймовірність появи відмов інших об'єктів, то такі відмови називаються залежними.

3. За характером виникнення розрізняють раптові відмови й поступові. Раптові (катастрофічні) відмови проявляються в результаті різкої, стрибкоподібної зміни основних параметрів об'єкта, пов'язаних з концентраціями зовнішніх або внутрішніх навантажень, або з порушенням умов роботи, помилковими діями персоналу тощо. При поступових (деградаційних) відмовах спостерігається плавна зміна параметрів у

результаті старіння, зношування об'єктів або їх складових частин. Поступові відмови найчастіше проявляються також у формі раптових.

4. За характером прояву розрізняють явні відмови та неявні. Явні відмови можна виявити візуально, для виявлення неявних відмов потрібна спеціальна вимірювальна апаратура.

5. За часом існування відмови поділяються на стійкі та нестійкі. Сійка – така відмова, коли для відновлення роботоздатності потрібен ремонт виробу, нестійка – коли для відновлення роботоздатності потрібне тільки відключення виробу або зміна його режиму роботи без ремонту.

Відновлення – подія, яка полягає в підвищенні рівня роботоздатності виробу. Відновлення досягається проведенням ремонтів, відключень або зміною режиму роботи.

Термін служби – часовий проміжок експлуатації виробу до відмови.

Наробок – тривалість або обсяг роботи виробу, вимірювана в годинах, мото-годинах, гектарах, кілометрах пробігу, циклах включень тощо.

Наробок на відмову – сумарний час знаходження виробу під навантаженням до прояву відмови.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення поняття «якість виробу».
2. Дайте визначення поняття «надійність».
3. За якими характеристиками об'єкта оцінюють його надійність?
4. Дайте визначення поняття «безвідмовність об'єкта».
5. Дайте визначення поняття «роботоздатність».
6. Дайте визначення поняття «довговічність».
7. Дайте визначення поняття «ремонтпридатність».
8. Дайте визначення поняття «збережуваність».
9. Дайте визначення поняття «стійкоздатність».
10. Дайте визначення поняття «керованість».
11. Наведіть визначення поняття «відмова».

12. Наведіть класифікацію відмов.
13. Дайте визначення понять залежної та незалежної відмови.
14. Дайте визначення понять раптової та поступової відмови.
15. Дайте визначення понять стійкої та нестійкої відмови.
16. Дайте визначення поняття «відновлення».

2. СТАРІННЯ ЯК ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ ПРОЦЕС

2.1. Основні поняття термодинаміки

2.1.1. Термодинамічні системи

Елемент або систему елементів можна описувати в часі не двома станами (працює або не працює), а великою кількістю параметрів. Знаючи кінетику зміни цих параметрів, можна вирахувати час, коли вони вийдуть за межі норми, і визначити вплив умов експлуатації, матеріалу тощо конкретного виробу (не сукупності). Розглядаючи відмову як подію, яка відбувається при експлуатації або зберіганні виробу в результаті зміни його характеристик за встановлені межі, слід вважати, що ненадійний виріб з погляду термодинаміки, являє собою систему, яка не перебуває в стані термодинамічної рівноваги, оскільки рівноважні системи не змінюють своїх характеристик з плином часу. Такий підхід справедливий не тільки до ненадійних виробів, ним можна скористатися при вивченні проблеми старіння, що дозволяє розглядати відмову й старіння з єдиної позиції – термодинаміки нерівноважних систем.

Об'єктом вивчення термодинаміки є деяке макротіло або система взаємодіючих макротіл, які перебувають в обмеженому просторі й відділених від простору реальною або уявною границею. Усякий такий об'єкт у термодинаміці називають системою, а оточуючий систему простір з усіма тілами, які містяться у ньому, називають середовищем.

Залежно від характеру взаємодії системи із середовищем розрізняють:

- ізольовані (замкнені) термодинамічні системи, які не обмінюються із середовищем ні енергією, ні речовиною;
- закриті термодинамічні системи, які обмінюються із середовищем тільки енергією;

- відкриті термодинамічні системи, які обмінюються із середовищем енергією й речовиною.

У природі ізольованих систем не існує. Це теоретичне уявлення, яке можна створити штучно, наприклад, у термостаті.

Кожна термодинамічна система характеризується параметрами стану, які залежать від внутрішніх і зовнішніх факторів. Розрізняють параметри екстенсивні, які залежать від маси термодинамічної системи (об'єм V , внутрішня енергія U , ентропія S , ентальпія H , вільна енергія F , енергія (потенціал) Гіббса G тощо), та інтенсивні, які не залежать від маси (температура T , тиск p , концентрація C тощо). Ці параметри взаємозалежні, тому стан термодинамічної системи можна однозначно оцінити обмеженою кількістю термодинамічних параметрів, причому аналітичний зв'язок між ними визначається рівнянням стану термодинамічної системи.

2.1.2. Стан термодинамічної рівноваги

У більшості випадків технічні об'єкти слід розглядати як закриті або ізольовані термодинамічні системи. Якщо яка-небудь властивість (який-небудь параметр) мікрочастинок, які утворюють макротіло, розподілена неоднорідно, то, за відсутності причин, які підтримують цю неоднорідність, вона обов'язково має зникнути. Це відбувається внаслідок перерозподілу такої властивості (параметра) по всіх мікрочастинках. Перерозподіл буде тривати доти, доки макроскопічна середня кількісна характеристика у всьому макротілі не стане майже сталою. Досягнутий при цьому макротілом стан називають термодинамічно рівноважним станом, який характеризується сталістю параметрів у часі й відсутністю потоків речовини й теплоти (тобто із усіх можливих значень енергії, у стані термодинамічної рівноваги система приймає мінімальне значення).

Процес вирівнювання неоднорідностей у розподілі властивостей мікрочастинок у макротілі називають процесом релаксації, а час, необхідний

для встановлення термодинамічної рівноваги, – часом релаксації τ_p . Досягнувши стану рівноваги, макротіло надалі здатне майже необмежено довго перебувати у ньому, якщо ззовні на тіло не буде чинитися ніякого впливу. З цієї точки зору, абсолютно надійними є ізольовані системи, оскільки тільки вони завжди перебувають у стані термодинамічної рівноваги. Порушення умов ізоляції, наприклад, шляхом обміну енергією із середовищем, виводить систему зі стану термодинамічної рівноваги. У результаті релаксаційних процесів вона переходить у новий стан рівноваги, який відповідає зміненим умовам. Іде процес, який називають старінням.

Отже, з позицій термодинаміки потенційно ненадійний технічний об'єкт – система, яка перебуває в нерівноважному термодинамічному стані. Старіння – процес установа термодинамічної рівноваги, воно характеризує кількісні зміни в параметрах об'єкта зі збереженням його основної функції. Відмова – момент у процесі старіння, коли кількісні зміни в характеристиках сягають значень, за яких технічний об'єкт втрачає свою роботоздатність. Таким чином, старіння й відмова – це кількісна і якісна сторони одних і тих же процесів, які перебігають в об'єкті.

Можливість відмови об'єкта визначається ступенем його відхилення від стану термодинамічної рівноваги, співвідношенням між гранично припустимими значеннями технічних параметрів об'єкта й параметрами об'єкта в рівноважному (зістареному) стані, а також співвідношенням між установленою тривалістю експлуатації об'єкта й часом релаксації процесу старіння.

2.1.3. Термодинамічні процеси

Зміна стану термодинамічної системи, пов'язана зі зміною її параметрів, називається термодинамічним процесом. Цей процес самочинний. Тобто, середовище діє однократно й виводить систему зі стану рівноваги, у подальшому система самочинно релаксує.

За характером впливу зовнішнього середовища на термодинамічну систему термодинамічні процеси ділять на:

1. Рівноважні – процеси, які перебігають за вкрай повільних і нескінченно малих безперервних впливах на систему з боку навколишнього середовища, у результаті чого система завжди перебуває в стані рівноваги із середовищем.
2. Нерівноважні – процеси, які перебігають із кінцевою швидкістю без установаження рівноваги із швидко мінливим зовнішнім середовищем. Тобто, зовнішнє середовище змінюється швидко, і система не встигає реагувати на зміни.

Оборотні термодинамічні процеси – це процеси, які спостерігаються в системах, параметри яких вертаються у вихідний стан при поверненні зовнішніх умов у вихідний стан. Будь-який рівноважний процес зміни термодинамічної системи є одночасно й оборотним процесом.

Необоротні термодинамічні процеси – це процеси, які не приводять систему у вихідний стан, якщо зовнішнє середовище повернулося у вихідний стан. Будь-який нерівноважний процес – необоротний процес. Саме необоротні процеси становлять найбільший інтерес для детерміністського напрямку в теорії надійності, оскільки вони призводять до необоротних змін у характеристиках об'єкта й, як наслідок, до його старіння й відмови.

Існують також вимушені процеси, які перебігають у системах під дією зовнішніх сил. Серед вимушених процесів розрізняють стаціонарні, або усталені, та нестаціонарні – перехідні процеси за накладання на систему зовнішніх сил. Відмінність стаціонарного стану від стану термодинамічної рівноваги полягає в тому, що воно підтримується певними впливами ззовні.

Стан системи в термодинамічній рівновазі можна оцінити за допомогою термодинамічних потенціалів, таких як: внутрішня енергія U , вільна енергія F , ентальпія H , потенціал Гіббса G , хімічний потенціал μ . За заданого ступеня ізоляції термодинамічні потенціали мають мінімальні з можливих значень величини. Якщо умови ізоляції змінюються, то система

переходить у новий стан рівноваги, який характеризується новими значеннями термодинамічних потенціалів. Самочинний перехід системи в рівноважний стан супроводжується зменшенням усіх термодинамічних потенціалів. У зв'язку із цим можливість відмови або старіння слід оцінювати за характером зміни у часі термодинамічних потенціалів: якщо величини термодинамічних потенціалів не змінюються, то виріб надійний, якщо спостерігається їх зменшення, то виріб може відмовити.

2.1.4. Умови перебігання термодинамічних процесів

Перша основа термодинаміки являє собою закон збереження енергії для термодинамічних систем: теплота, передана системі, витрачається на збільшення внутрішньої енергії системи й здійснення системою роботи над зовнішніми тілами. Математичний запис цього закону має вигляд:

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (2.1)$$

де δQ – функціонал теплоти (тепловий обмін середовища й системи); Q – кількість теплоти; U – внутрішня енергія (сумарна енергія внутрішніх рухів і положення частин макросистеми одна відносно одної, плюс енергія атомних і магнітних взаємодій); точка відліку U – умовна (енергія рівноважного стану), тому будемо розглядати dU – повний диференціал внутрішньої енергії; δA – функціонал роботи.

Елементарна робота $\delta A = p \cdot dV$, де p – тиск; V – об'єм системи. Таким чином, першу основу термодинаміки (2.1) можна записати у вигляді:

$$\delta Q = dU + p \cdot dV .$$

У 1865 р. Рудольф Клаузіус запровадив поняття ентропії (S) у термодинаміці для визначення міри неупорядкованості термодинамічної

системи, тобто неоднорідності розташування й руху її частинок. Для довільного квазістатичного процесу:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.2)$$

де dS – збільшення (диференціал) ентропії деякої системи, δQ – нескінченно мала кількість теплоти, отримана цієї системою. Необхідно звернути увагу на те, що розглянуте термодинамічне визначення застосовне тільки до квазістатичних процесів (які складаються із неперервно наступних один за одним станів рівноваги). Оскільки ентропія є функцією стану, у лівій частині рівності (2.2) знаходиться її повний диференціал. Напроти, кількість теплоти є функцією процесу, у якому ця теплота була передана, тому δQ вважати повним диференціалом не можна.

Нехай система, крім роботи проти зовнішнього тиску $p \cdot dV$, може виконувати й корисну роботу δA_k (роботу, здійснювану проти інших зовнішніх сил). Тоді повна робота системи: $\delta A = p \cdot dV + \delta A_k$. Зауважимо, що $\delta A_k \geq 0$, оскільки корисна робота від’ємною бути не може, вона або є, або ні.

Враховуючи це, першу основу термодинаміки (2.1) запишемо як:

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + p \cdot dV + \delta A_k.$$

З формули для збільшення ентропії (2.2) маємо, що $\delta Q = T \cdot dS$. Таким чином,

$$T \cdot dS = dU + p \cdot dV + \delta A_k.$$

Звідси випливає, що

$$\delta A_k = T \cdot dS - p \cdot dV - dU \geq 0$$

або

$$dU + p \cdot dV - T \cdot dS \leq 0.$$

З цього виразу визначимо умови перебігання термодинамічних процесів:

1. $dS = 0$; $dV = 0$ – ізохорно-ізоентропійний процес. За цих умов процес можливий тільки якщо $dU \leq 0$ (тобто внутрішня енергія зменшується). Якщо $dU = 0$, то процес рівноважний.

2. $dS = 0$; $dp = 0$ ($p = \text{const}$) – ізобарно-ізоентропійний процес. За цих умов процес можливий тільки якщо $d(U + pV) = dH \leq 0$. $H = U + pV$ – внутрішня тепломісткість системи (ентальпія). Зменшення ентальпії ($dH \leq 0$) означає, що теплова енергія виділяється у зовнішнє середовище.

3. $dT = 0$; $dV = 0$ – ізохорно-ізотермічний процес. За цих умов процес можливий тільки якщо $d(U - TS) = dF \leq 0$. $F = U - TS$ – вільна енергія (потенціал Гельмгольца).

4. $dT = 0$; $dp = 0$ – ізобарно-ізотермічний процес. За цих умов процес можливий тільки якщо $d(U + pV - TS) = dG \leq 0$. $G = U + pV - TS$ – вільна енергія (потенціал Гіббса).

Іноді «вільною енергією» називають не вільну енергію Гельмгольца, а енергію Гіббса. Це пов'язано з тим, що енергія Гіббса також є мірою максимальної роботи, але в цьому випадку розглядається тільки робота над зовнішніми тілами, виключаючи середовище.

Розглянемо, наприклад, ізобарно-ізотермічний процес з енергетичної точки зору (рис. 2.1). Такий термодинамічний процес перебігає за умови $dG = G_{\text{кін}} - G_{\text{поч}} \leq 0$. Необоротний ізобарно-ізотермічний процес (пунктирна лінія на рис. 2.1) перебігає тільки в одному напрямку – від початкового стану системи до кінцевого, тобто у напрямку зменшення потенціалу Гіббса. Оборотний ізобарно-ізотермічний процес (суцільна лінія на рис. 2.1) перебігає у двох напрямках зменшення потенціалу Гіббса, до точки, у якій $dG = 0$, тобто до точки рівноваги.

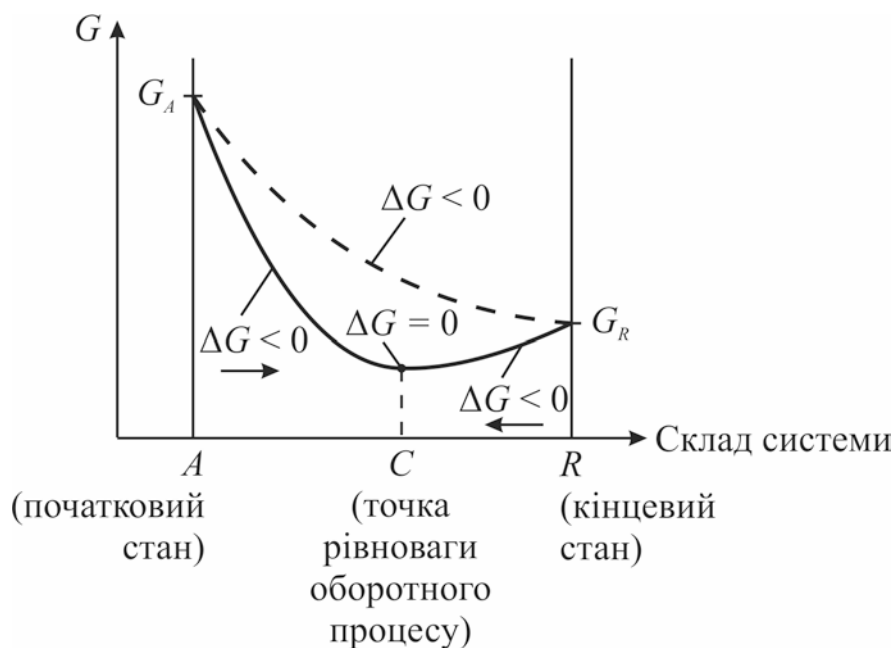


Рис. 2.1. Енергетична діаграма перебігання ізобарно-ізоотермічного процесу

2.1.5. Вплив зовнішніх факторів на ймовірність перебігання термодинамічних процесів

2.1.5.1. Вплив температури

Нехай $T = \text{const}$ і $p = \text{const}$. За цих умов процес можливий, якщо $dG = G_{\text{кін}} - G_{\text{поч}} = dH - T \cdot dS \leq 0$.

Розглянемо ендотермічний процес (рис. 2.2), тобто процес, який супроводжується поглинанням тепла ($dH > 0$).

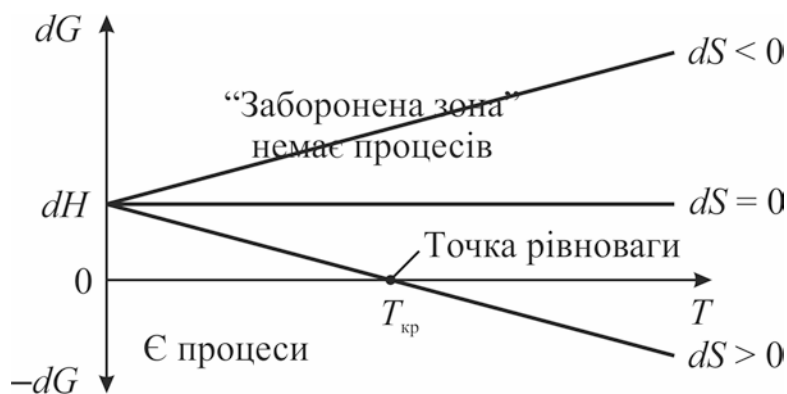


Рис. 2.2. Енергетична діаграма ендотермічного процесу

Якщо $dS = 0$, то $dG = dH > 0$ – процес неможливий.

Якщо $dS < 0$, то $dG = dH + T \cdot dS > 0$ – процес неможливий.

Якщо $dS > 0$, то $dG = dH - T \cdot dS$ – процес можливий від певної температури, коли виконається умова $dG = 0$.

Як відомо, оборотні процеси мають точку рівноваги, а необоротні – ні. Отже, необоротні ендотермічні процеси нереальні. А оборотні ендотермічні процеси можна спостерігати тільки від певної критичної температури (до точки рівноваги процес нереальний, після – реальний). Прикладом оборотного ендотермічного процесу є кипіння води.

Розглянемо екзотермічний процес (рис. 2.3), тобто процес, який супроводжується виділенням тепла в зовнішнє середовище ($dH < 0$).

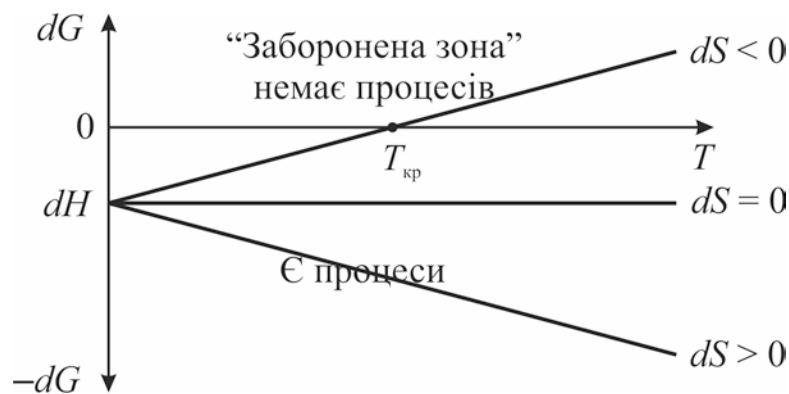


Рис. 2.3. Енергетична діаграма екзотермічного процесу

Якщо $dS = 0$, то $dG = dH < 0$ – процес можливий.

Якщо $dS > 0$, то $dG = dH - T \cdot dS < 0$ – процес можливий.

Якщо $dS < 0$, то $dG = dH + T \cdot dS$ – процес можливий до певної температури, коли виконається умова $dG = 0$.

Отже, необоротні екзотермічні процеси реальні. А оборотні екзотермічні процеси можна спостерігати тільки до певної критичної температури (до точки рівноваги процес реальний, після – нереальний). Прикладом необоротного екзотермічного процесу є горіння речовини, а оборотного екзотермічного процесу – утворення льоду.

2.1.5.2. Вплив тиску

Процес можливий, якщо $dG = dH - T \cdot dS = dU + p \cdot dV - T \cdot dS \leq 0$.

Як видно з рис. 2.4, чим більший тиск, тим вища критична температура, з якої почнеться оборотний ендотермічний процес.

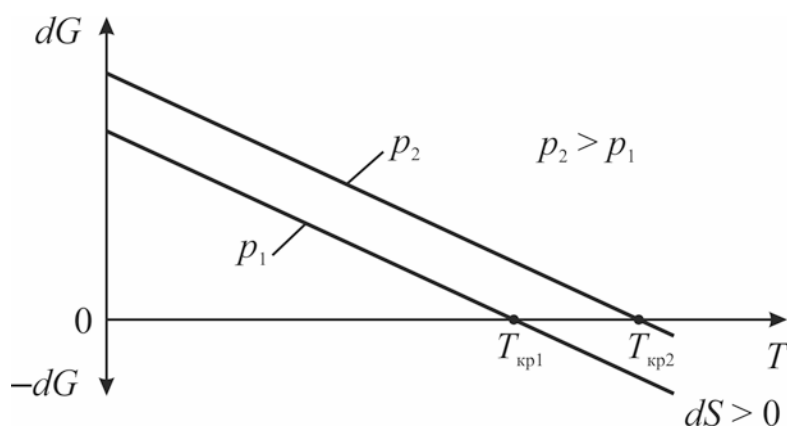


Рис. 2.4. Енергетична діаграма ендотермічного процесу за різних значень тиску

2.1.5.3. Зміщення точки рівноваги

У 1884 р. французький вчений Анрі Луї Ле Шательє сформулював принцип динамічної рівноваги: вплив зовнішнього середовища на систему, яка перебуває в стані рівноваги, супроводжується зміщенням рівноваги у бік того із процесів, який намагається компенсувати зовнішній вплив. Тобто, якщо на систему, яка знаходиться у стані стійкої рівноваги, впливати ззовні, змінюючи будь-яку з умов рівноваги (температуру, тиск, концентрацію, зовнішнє електромагнітне поле), то в системі посилюються процеси, спрямовані в бік протидії змінам.

Розглянемо вплив факторів, за допомогою яких середовище впливає на систему (температура, тиск, концентрація), на точку рівноваги оборотного процесу.

Вплив температури

Вплив температури залежить від знака теплового ефекту реакції. За підвищення температури рівновага зміщується в напрямку того із процесів,

який перебігає з поглинанням тепла, тобто убік ендотермічної реакції, за зниження температури – у напрямку екзотермічної реакції (рис. 2.5). У загальному ж випадку за зміни температури рівновага зміщається убік процесу, знак зміни ентропії в якому збігається зі знаком зміни температури. Тобто, за зниження температури $dT < 0$, таким чином, рівновага зміститься убік процесу, у якого $dS < 0$, тобто убік екзотермічного процесу. На рис. 2.5 зображено екзотермічну реакцію ($A \rightarrow R$), отже рівновага зміститься вправо.

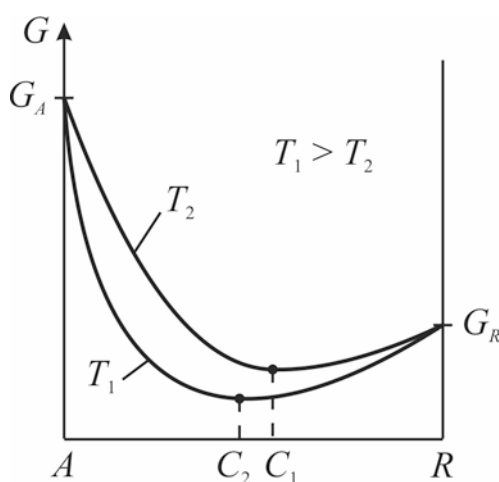


Рис. 2.5. Енергетична діаграма оборотного екзотермічного процесу за різних значень температури

Наприклад, у реакції синтезу аміаку $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$ тепловий ефект у стандартних умовах становить +92 кДж/моль, реакція екзотермічна, тому підвищення температури приводить до зсуву рівноваги убік вихідних речовин і зменшенню виходу продукту.

Вплив тиску

Тиск істотно впливає на положення рівноваги в реакціях за участю газоподібних речовин, які супроводжуються зміною об'єму за рахунок зміни кількості речовини при переході від вихідних речовин до продуктів.

За підвищення тиску рівновага зміщується в напрямку, у якому зменшується сумарна кількість молів газів і навпаки. Інакше кажучи,

підвищення тиску приводить до зменшення об'єму газу. Отже, і рівновага зміститься убік процесу, який перебігає зі зменшенням об'єму газу.

У реакції синтезу аміаку кількість газів зменшується вдвічі: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. Отже, за підвищення тиску рівновага зміщується убік утворення NH_3 .

Вплив концентрації

Вплив концентрації на стан рівноваги підпорядковується таким правилам:

1. За підвищення концентрації однієї з вихідних речовин рівновага зміщується в напрямку утворення продуктів реакції.
2. За підвищення концентрації одного із продуктів реакції рівновага зміщується в напрямку утворення вихідних речовин.

Таким чином, якщо процес перебігає із вилученням продуктів реакції, та рівновага зміститься вправо.

2.2. Кінетичне рівняння нерівноважної термодинаміки

За значеннями термодинамічних потенціалів не можна характеризувати систему вдалині від рівноважного стану. Для її характеристики в довільному стані користуються ентропією S – кількісною мірою неупорядкованості системи. Характер процесів у нерівноважній термодинаміці оцінюють за швидкістю збільшення ентропії за рахунок внутрішніх процесів, так званому виробництву ентропії $\left(\frac{dS}{dt}\right)$.

З точки зору неупорядкованості макротіл, будь-який процес релаксації являє собою перехід системи від станів менш неупорядкованих у стани більш неупорядковані. Однак, для ізолюваного макротіла цей процес обмежений, оскільки загальна кількість мікрочастинок і сумарна енергія їх рухів кінцеві. Тому за даних умов ізоляції в макротілі може бути досягнутий граничний

стан неупорядкованості, який і є станом термодинамічної рівноваги. Отже, при переході в стан рівноваги ентропія системи зростає й набуває максимального для заданих умов значення (ентропія ізольованої системи прямує до нескінченності). У загальному випадку ентропія з часом має змінюватися: збільшуватися для ізольованих систем і зменшуватися для відкритих.

Слід врахувати, що нерівноважність системи не обов'язково означає її ненадійність. Якщо час установаження рівноважного стану τ_p значно перевищує гарантований термін служби t_r , то виріб під час своєї експлуатації змінює свої характеристики незначно й вважається надійним. З точки зору термодинаміки, такі системи мають розглядатися за $t_r \ll \tau_p$ як квазірівноважні.

Термодинаміка, оцінюючи можливість того або іншого переходу, не визначає швидкості цих переходів, тобто, опираючись тільки на термодинаміку, не можна розрахувати термін служби виробу.

Для визначення терміну служби виробу необхідно розглянути кінетику процесу встановлення рівноважного стану. При побудові кінетичного рівняння слід виходити з наступних положень термодинаміки:

1. У нерівноважних систем ентропія з часом змінюється $\frac{dS}{dt} \neq 0$ (це умова нерівноважності термодинамічної системи; для технічних об'єктів (процесів) сталість ентропії неможлива).

2. Параметри системи α_i ($i = 1 \dots n$), які описують її в локальному квазірівноважному стані, з часом змінюються у бік установаження рівноважних значень параметрів α_i^0 , причому ступінь відхилення системи від рівноваги визначається відхиленням параметрів системи від рівноважних значень $\delta_i = \alpha_i - \alpha_i^0$.

Величина δ_i є мірою неупорядкованості i -того параметра, яка з часом змінюється. Враховуючи це, неупорядкованість усієї системи можна представити як:

$$S = S[\delta_1(t), \dots, \delta_n(t)] = \sum_{i=1}^n S_i(\delta_i, t),$$

отже

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial S_i}{\partial \delta_i} \cdot \frac{d\delta_i}{dt},$$

де S – ентропія системи; S_i – частинна ентропія. З іншого боку, δ_i залежить не тільки від часу, але й від координати r в об'єкті $\delta_i(r, t)$, тому:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial S_i}{\partial \delta_i} \cdot \frac{\partial \delta_i}{\partial r} \cdot \frac{dr}{dt},$$

де $\frac{dr}{dt} = v$ – просторова швидкість зміни величини α_i .

Оскільки $\delta_i = \alpha_i - \alpha_i^0$, а $\alpha_i^0 = \text{const}$, то $\partial \delta_i = \partial \alpha_i$. Із врахуванням цього:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial S_i}{\partial \alpha_i} \cdot \frac{\partial \alpha_i}{\partial r} \cdot \frac{dr}{dt}.$$

Помножимо чисельник і знаменник виразу на α_i та позначимо

$\alpha_i \cdot v = \alpha_i \frac{dr}{dt} = I_i$ – потік величини α_i , тоді:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial S_i}{\partial \alpha_i} \cdot \frac{\partial \alpha_i}{\partial r} \cdot \frac{dr}{dt} \cdot \frac{\alpha_i}{\alpha_i} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial S_i}{\partial \alpha_i} \cdot \frac{\partial \alpha_i}{\partial r} \cdot \frac{1}{\alpha_i} \cdot I_i.$$

Величина $\frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial r} \frac{\partial S_i}{\partial \alpha_i} = X_i$ називається термодинамічною силою.

Термодинамічна сила виникає в системі при взаємодії із середовищем; вона створюється силовими полями: електричним, тепловим, механічним, матеріальним тощо.

Отже, для системи, яка характеризується значеннями n фізичних величин, виробництво ентропії дорівнює:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^n I_i X_i \neq 0,$$

тобто старіння або відмова виробу обумовлюється термодинамічними силами ($X_i \neq 0$), які викликають у системі спрямовані потоки речовини й енергії ($I_i \neq 0$), що приводить до зміни параметрів системи.

Оскільки ентропія визначається ступенем відхилення вихідних параметрів від рівноважних значень, то й термодинамічна сила X_i і потік I_i є функціями відхилення від рівноваги: $X_i(\delta_1, \dots, \delta_n)$; $I_i(\delta_1, \dots, \delta_n)$.

Теорія термодинаміки нерівноважних процесів будується на наступних допущеннях:

1. Відхилення системи від рівноважного стану незначне, тобто $\delta_i \rightarrow 0$.
2. Функції X_i та I_i визначаються відхиленням δ_i : $I_i = f(\delta_i)$, $X_i = f(\delta_i)$.

Отже, їх можна розкласти в ряд за ступенем малості δ_i , обмежуючись першим членом розкладання:

$$X_i = a_i^0 + \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 \delta_j + \dots ; \quad I_i = b_i^0 + \sum_{j=1}^n b_{ij}^1 \delta_j + \dots$$

3. За тривалого часу перебігання процесу система приходить у стан термодинамічної рівноваги. Тобто, при $t \rightarrow \infty$ $I_i = 0$, $X_i = 0$.

Із третього допущення випливає, що оскільки в стані рівноваги ($\delta_i = 0$) потоку й термодинамічної сили немає, то значення сталих членів розкладання a_i^0 й b_i^0 слід прийняти рівними нулю. Тоді:

$$X_i = \sum_{j=1}^n a_{ij}^1 \delta_j; \quad I_i = \sum_{j=1}^n b_{ij}^1 \delta_j.$$

Так як термодинамічна сила й викликаний нею потік лінійно залежать від однієї й тієї ж величини, то між ними також має існувати лінійний зв'язок. Цей зв'язок визначається рівнянням:

$$I_i = \sum_{j=1}^n \tilde{L}_{ij} X_j, \quad (2.3)$$

де \tilde{L}_{ij} – кінетичні коефіцієнти або коефіцієнти Онзагера; X_j – j -та термодинамічна сила, що діє на i -ту величину. Дане рівняння називається кінетичним рівнянням нерівноважної системи або рівнянням Онзагера.

Вираз (2.3) має фундаментальне значення для розгляду відмов і старіння як причинно-наслідкових подій: наявність у системі термодинамічних сил викликає спрямовані потоки речовини та енергії.

При визначенні основного механізму старіння й відмови у виробі необхідно знати характер термодинамічних сил, які діють в об'єкті. У загальному випадку, сила, яка діє на мікро- або макрочастинку, що перебуває в якому-небудь полі, пропорційна градієнту потенціалу цього поля (наприклад, $F_{\text{Кулона}} = qE = -q \frac{d\phi}{dx}$, де ϕ – електричний потенціал), тому для багатокomпонентних систем, якими є більшість технічних об'єктів, узагальнену термодинамічну силу оцінюють за градієнтом хімічного потенціалу:

$$X_j = -\nabla \left(\frac{\mu_j}{T} \right).$$

У загальному випадку хімічний потенціал μ_j є функцією багатьох параметрів системи: концентрації й розподілу мікрочастинок (окремих компонентів) у макротілі C_l , температури T , механічної напруги σ , тому в ізотермічних умовах ($T = \text{const}$) спрямовані потоки можуть бути викликані наявністю концентраційних градієнтів і градієнтів механічної напруги (тиску): $\mu_j = f(C_l, \sigma)$.

Термодинамічна сила, викликана непостійністю по системі хімічного потенціалу μ_j , у цьому випадку дорівнює:

$$X_j = -\nabla \left(\frac{\mu_j}{T} \right) = \left| \text{за } T = \text{const} \right| = -\frac{1}{T} \nabla \mu_j. \quad (2.4)$$

Так як μ_j – функція двох змінних (C_l та σ), то

$$\nabla \mu_j = \sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \frac{\partial \mu_j}{\partial \sigma} \nabla \sigma \quad (2.5)$$

(« $n-1$ » – оскільки градієнт частинки щодо себе не існує).

Таким чином, підставляючи вираз (2.5) у формулу (2.4) отримаємо:

$$X_j = -\frac{1}{T} \left(\sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \frac{\partial \mu_j}{\partial \sigma} \nabla \sigma \right). \quad (2.6)$$

Підставляючи формулу (2.6) у рівняння Онзагера (2.3) одержимо вираз для спрямованого потоку речовини в системі:

$$I_i = - \sum_{j=1}^n \tilde{L}_{ij} \frac{1}{T} \left[\sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \frac{\partial \mu_j}{\partial \sigma} \nabla \sigma \right].$$

Тут $\sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l$ – матеріальне поле, а $\frac{\partial \mu_j}{\partial \sigma} \nabla \sigma$ – механічне поле. Ці

поля викликають масоперенесення.

За нерівномірного розподілу температури по системі ($T \neq \text{const}$), крім спрямованого потоку маси, виникають теплові потоки, які обумовлюють змінювання ентропії системи: $\frac{dS}{dt} = I_T X_T$, де X_T – термодинамічна сила, яка викликає тепловий потік I_T . Тобто, на кожну з n величин, які характеризують систему, діють термодинамічна сила, яка вирівнює внутрішню неоднорідність (за C_l , σ й T), – X_j і тепла термодинамічна сила – X_T :

$$I_i = \sum_{j=1}^n \left(\tilde{L}_{ij} \cdot X_j + \tilde{L}_{iT} \cdot X_T \right). \quad (2.7)$$

Теплова термодинамічна сила пов'язана із градієнтом температури в тілі виразом:

$$X_T = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{1}{T^2} \nabla T. \quad (2.8)$$

Термодинамічна сила, викликана непостійністю по системі хімічного потенціалу μ_j , у цьому випадку дорівнює:

$$X_j = - \nabla \left(\frac{\mu_j}{T} \right) = \left| \text{за } T \neq \text{const} \right| = - \frac{\nabla \mu_j \cdot T - \mu_j \cdot \nabla T}{T^2} = - \frac{1}{T} \left(\nabla \mu_j - \frac{\mu_j}{T} \nabla T \right). \quad (2.9)$$

Так як μ_j – функція трьох змінних ($\mu_j = f(C_l, \sigma, T)$), то

$$\nabla \mu_j = \sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \frac{\partial \mu_j}{\partial \sigma} \nabla \sigma + \frac{\partial \mu_j}{\partial T} \nabla T. \quad (2.10)$$

Тут $\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \nabla T$ – теплове поле, яке викликає перенесення енергії.

Таким чином, підставляючи вираз (2.10) у формулу (2.9) отримаємо

$$X_j = -\frac{1}{T} \left(\sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \frac{\partial \mu_j}{\partial \sigma} \nabla \sigma + \frac{\partial \mu_j}{\partial T} \nabla T - \frac{\mu_j}{T} \nabla T \right). \quad (2.11)$$

Підставляючи формули для X_j (2.11) і X_T (2.8) у рівняння Онзагера (2.7) одержимо вираз для узагальненого спрямованого потоку речовини й енергії в системі:

$$\begin{aligned} I_i &= \sum_{j=1}^n \left\{ \tilde{L}_{ij} \left[-\frac{1}{T} \left(\sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \frac{\partial \mu_j}{\partial \sigma} \nabla \sigma + \frac{\partial \mu_j}{\partial T} \nabla T - \frac{\mu_j}{T} \nabla T \right) \right] + \tilde{L}_{iT} \left(-\frac{\nabla T}{T^2} \right) \right\} = \\ &= -\sum_{j=1}^n \tilde{L}_{ij} \frac{1}{T} \left[\sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \frac{\partial \mu_j}{\partial \sigma} \nabla \sigma + \frac{\partial \mu_j}{\partial T} \nabla T - \frac{\mu_j}{T} \nabla T + \frac{\tilde{L}_{iT}}{\tilde{L}_{ij}} \frac{\nabla T}{T} \right] = \\ &= -\sum_{j=1}^n \tilde{L}_{ij} \frac{1}{T} \left[\sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \frac{\partial \mu_j}{\partial \sigma} \nabla \sigma + \frac{\frac{\partial \mu_j}{\partial T} T - \mu_j + \frac{\tilde{L}_{iT}}{\tilde{L}_{ij}}}{T} \nabla T \right]. \end{aligned}$$

Отже, потік речовини й енергії може бути обумовлений різницею розподілу речовини, тиску й температури.

Якщо на систему діють зовнішні сили, які характеризуються потенціалом ϕ , то змінювання стану системи пов'язане із вимушеними потоками I_B , обумовленими узагальненою термодинамічною силою:

$$X_B = -\nabla\left(\frac{\phi}{T}\right) = -\frac{\nabla\phi \cdot T - \phi \cdot \nabla T}{T^2} = -\frac{1}{T}\left(\nabla\phi - \frac{\phi}{T}\nabla T\right).$$

Тобто, на кожну з n величин, які характеризують систему, діють термодинамічна сила, яка вирівнює внутрішню неоднорідність (за C_l , σ й T), $-X_j$, зовнішня термодинамічна сила $-X_B$ і тепла термодинамічна сила $-X_T$.

$$I_i = \sum_{j=1}^n \left[\tilde{L}_{ij} \cdot (X_j + X_B) + \tilde{L}_{iT} \cdot X_T \right] = \sum_{j=1}^n \left[\tilde{L}_{ij} \cdot \left(X_j + X_B + \frac{\tilde{L}_{iT}}{\tilde{L}_{ij}} \cdot X_T \right) \right].$$

Таким чином, ненадійний виріб як термодинамічна система, що не перебуває в стані рівноваги, змінює свої характеристики при експлуатації й зберіганні за рахунок спрямованих потоків маси й тепла, які виникають через наявність у системі градієнта концентрації мікрочастинок, температури, механічних напруг і потенціалів зовнішніх полів. Спільна дія цих сил створює в нерівноважній системі узагальнений потік, описуваний повним кінетичним рівнянням нерівноважної термодинаміки:

$$I_i = -\sum_{j=1}^n \frac{\tilde{L}_{ij}}{T} \left[\sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \frac{\partial \mu_j}{\partial \sigma} \nabla \sigma + \frac{\frac{\partial \mu_j}{\partial T} T - \mu_j + \frac{\tilde{L}_{iT}}{\tilde{L}_{ij}} - \phi}{T} \nabla T + \nabla \phi \right]. \quad (2.12)$$

Слід звернути увагу на те, що причини, які викликають потоки, можуть бути обумовлені як внутрішніми властивостями системи, так і зовнішніми умовами. У зв'язку із цим необхідно пам'ятати, що вироби, надійні за одних умов (наприклад, під час зберігання) можуть відмовити за інших (експлуатації), тому оцінку термодинамічної стійкості системи необхідно проводити з урахуванням реальних умов використання конкретного виробу.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення категорій «система» та «середовище» у термодинаміці.
2. Наведіть класифікацію термодинамічних систем.
3. Перелічіть внутрішні та зовнішні параметри термодинамічної системи.
4. Що таке стан термодинамічної рівноваги? Які умови його виникнення?
5. Дайте визначення понять «процес релаксації» та «відмова» з позиції термодинаміки.
6. Наведіть класифікацію термодинамічних процесів.
7. Опишіть рівноважні та нерівноважні термодинамічні процеси та умови їх виникнення.
8. Опишіть оборотні та необоротні термодинамічні процеси.
9. Опишіть вимушені термодинамічні процеси. У чому полягає різниця між стаціонарним станом і станом термодинамічної рівноваги?
10. Перелічіть термодинамічні потенціали. Як за їх допомогою можна оцінювати стан системи?
11. Наведіть умови протікання термодинамічних процесів.
12. Опишіть вплив температури на ймовірність протікання ендотермічного термодинамічного процесу.
13. Опишіть вплив температури на ймовірність протікання екзотермічного термодинамічного процесу.
14. Опишіть вплив тиску на ймовірність протікання термодинамічного процесу.

- 15.Опишіть вплив температури на положення точки рівноваги оборотних термодинамічних процесів.
- 16.Опишіть вплив тиску на положення точки рівноваги оборотних термодинамічних процесів.
- 17.Опишіть вплив концентрації на положення точки рівноваги оборотних термодинамічних процесів.
- 18.Як зміниться ентропія при переході системи у стан термодинамічної рівноваги? Наведіть умову нерівноважності термодинамічної системи.
- 19.Розкрийте фізичний зміст кінетичного рівняння нерівноважної термодинаміки (рівняння Онзагера).
20. Яка природа термодинамічних сил?
- 21.Запишіть рівняння Онзагера для нерівноважної системи, що знаходиться в ізотермічних умовах.
- 22.Запишіть рівняння Онзагера для нерівноважної системи, що знаходиться у неізотермічних умовах.
- 23.Що викликає примусові потоки речовини у нерівноважних системах?
- 24.Наведіть і поясніть повне кінетичне рівняння нерівноважної термодинаміки.

3. МЕХАНІЗМИ СТАРІННЯ, ПОВ'ЯЗАНІ З ПЕРЕРОЗПОДІЛОМ РЕЧОВИНИ

Основні механізми старіння й відмови рекомендується розглядати з позицій нерівноважної термодинаміки, використовуючи для побудови конкретних моделей кінетичне рівняння процесу релаксації нерівноважної системи (2.12). З позицій нерівноважної термодинаміки легко провести класифікацію механізмів відмови й старіння за типами домінуючих термодинамічних сил, що діють у системах.

Хоча можна допустити будь-яку комбінацію діючих на систему й у ній сил, основними механізмами старіння є:

1. Дифузійний, викликаний нерівномірністю розподілу речовини в системі ($\nabla C_l \neq 0$). Вважаємо, що система не зазнає впливу зовнішніх, теплових і механічних полів ($\nabla \varphi = 0$; $\nabla T = 0$; $\nabla \sigma = 0$).
2. Електродифузійний, обумовлений переміщенням речовини силами електричного поля ($\nabla \varphi \neq 0 \Rightarrow \nabla C_l \neq 0$). Вважаємо, що система не зазнає впливу теплових і механічних полів ($\nabla T = 0$; $\nabla \sigma = 0$).
3. Бародифузійний, викликаний переміщенням речовини у механічно напружених системах ($\nabla \sigma \neq 0 \Rightarrow \nabla C_l \neq 0$). Вважаємо, що система не зазнає впливу електричних і теплових полів ($\nabla \varphi = 0$; $\nabla T = 0$).
4. Термодифузійний, який характеризує поведінку системи в теплових полях ($\nabla T \neq 0 \Rightarrow \nabla C_l \neq 0$). Вважаємо, що система не зазнає впливу електричних і механічних полів ($\nabla \varphi = 0$; $\nabla \sigma = 0$).
5. Хімічний, який характеризує хімічну спорідненість компонентів системи ($\nabla \mu \neq 0$).

Механізми 1 – 4 пов'язані з перерозподілом речовини в системі; 5-й – із процесами хімічного перетворення (тобто з утворенням нової речовини). При дії на систему декількох сил, одна буде домінуючою.

3.1. Дифузійний механізм старіння

У твердому тілі в основному спостерігаються два механізми дифузії: міжвузельний та вакансійний.

Міжвузельний механізм спостерігається в тому випадку, якщо іонний радіус речовини, яка вводиться, менше сталої ґратки тієї речовини, куди вводимо домішку. Міжвузельний механізм здійснюється в одну стадію. Для введення речовини у міжвузля необхідна енергія активації. Таким чином, енергія активації введення визначає енергію активації дифузії.

Вакансійний механізм спостерігається у тому випадку, якщо іонний радіус речовини, яка вводиться, більше сталої ґратки тієї речовини, куди вводимо домішку, хоча б на 10 %. Цей механізм перебігає у два етапи: 1) утворення вакансії; 2) переміщення речовини по вакансіях. Кожна стадія потребує своєї енергії активації. В ідеальному випадку енергія активації дифузійного процесу дорівнює сумі енергій активації утворення й переміщення вакансій. У реальності, за рахунок дефектів кристалічних ґраток, деякі вакансії вже створені, тому $E_{a \text{ диф}} < E_{a \text{ утвор}} + E_{a \text{ переміщ}}$. Наявність вакансій визначається структурою матеріалу. Отже $E_{a \text{ диф}}$ також визначається структурою речовини (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Залежність енергії активації дифузійного процесу від структури матеріалу

Структура матеріалу	Енергія активації дифузійного процесу (E_a)
Кристалічна	$E_{ув} + E_{пв}$ (енергія утворення вакансій + енергія переміщення вакансій)
Аморфна	$E_{пв}$
Полікристалічна: дрібнозерниста грубозерниста	$E_{a \text{ дріб}} < E_{ув} + E_{пв}$ $E_{a \text{ груб}} > E_{a \text{ дріб}}$
Плівка	$E_{a \text{ пл}} \approx E_{пв}$ (найбільше дефектів на поверхні; перенесення по поверхні, а не по об'єму)

Коефіцієнт дифузії описується виразом:

$$D = v \cdot a^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.1)$$

де v – гранична частота коливань кристалічної ґратки (дебаївська частота); a – стала кристалічної ґратки; ΔS – очікуваний при дифузії ентропійний ефект (може бути більше або менше нуля); E_a – енергія активації дифузійного масоперенесення (рис. 3.1); T – температура; k – стала Больцмана $\left(k = 8,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{K}}\right)$.

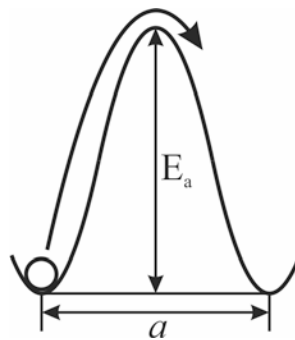


Рис. 3.1. Умовне зображення потенціального бар'єру в кристалічній ґратці

Добуток $v \cdot a^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) = D_0$ у виразі (3.1) – константа для даної системи. Тому вираз для коефіцієнта дифузії (3.1) можна переписати у вигляді:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (3.2)$$

де D_0 – константа дифузії або частотний фактор.

Значення величин D_0 і E_a залежать від структури матеріалу, а добуток kT – від зовнішніх умов. Таким чином, коефіцієнт дифузії речовини в матеріалі виробу однозначно визначається природою матеріалу та природою

частинок, які дифундують, (чим менша енергія активації, тим більший коефіцієнт дифузії) і є термоактивованою величиною (чим вища температура, тим більший коефіцієнт дифузії).

Дифузійний механізм характерний для нерівномірних за складом систем, які перебувають в ізотермічних умовах ($\nabla T = 0$), і на які не діють зовнішні сили. Такі умови зазвичай створюються при зберіганні виробу. Для спрощення будемо вважати, що в конструкції виробу відсутні градієнти механічних напруг ($\nabla \sigma = 0$). У цьому випадку зміна властивостей виробу буде спричинятися потоком речовини, який обумовлений градієнтом концентрацій мікрочастинок по виробу:

$$I_i = - \sum_{j=1}^n \frac{\tilde{L}_{ij}}{T} \sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l. \quad (3.3)$$

Добуток $\sum_{j=1}^n \frac{\tilde{L}_{ij}}{T} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} = D_{jl}$ – являє собою коефіцієнт взаємної дифузії.

Таким чином вираз (3.3) можна записати у вигляді:

$$I_i = - \sum_{l=1}^{n-1} D_{jl} \nabla C_l. \quad (3.4)$$

Для побудови моделі дифузійного механізму відмови зробимо кілька припущень:

1. У системі наявні два види рухливих частинок ($n = 2$).
2. Коефіцієнт дифузії частинок першого виду в область частинок другого виду більше, ніж коефіцієнт дифузії частинок другого виду в область частинок першого виду ($D_{12} > D_{21}$).
3. Система ізотропна ($D \neq f(x; y; z)$).

4. Розглядаємо односпрямований рух речовини в системі
($I_x \neq 0$; $I_y = 0$; $I_z = 0$).

Для бінарної системи потік речовини створюється найбільш рухливим компонентом, і вираз (3.4) можна записати у вигляді: $I = -D\nabla C$, де ∇C – градієнт концентрації швидкодифундуючих частинок, D – коефіцієнт їх дифузії. Наведений вираз відомий в теорії масо- і теплоперенесення як перший закон Фіка $\left(I_x = -D \frac{dC}{dx} \right)$.

Таким чином, необхідною умовою для дифузійного механізму є наявність матеріального поля, а достатньою – рухливість цієї матерії (наявність рухливих частинок).

Відмова виробу настає в той момент, коли електричні або механічні характеристики сягають критичних значень через зміну в локальних місцях концентрації швидкодифундуючих частинок. Тому для розв'язку основного завдання надійності – визначення терміну служби виробу, необхідно користуватися дифузійним рівнянням (другим законом Фіка), яке дає змогу визначити просторовий розподіл частинок у будь-який момент часу:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = -\operatorname{div} I = -\operatorname{div}(-D\nabla C).$$

Більшість технічних об'єктів має обмежені геометричні розміри, хоча б в одному напрямку, тому для знаходження часу безвідмовної роботи виробів і встановлення його зв'язку із природою матеріалу, конструкцією виробу й зовнішніми умовами розв'язок дифузійного рівняння слід шукати для одномірного випадку, вважаючи систему ізотропною (припущення 3 і 4):

$$\frac{\partial C}{\partial T} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

Застосовуючи метод Фур'є (метод розділення змінних) отримаємо загальний розв'язок дифузійного рівняння:

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-\lambda_n D t) \cdot \left[A_n \cos(\sqrt{\lambda_n} x) + B_n \sin(\sqrt{\lambda_n} x) \right].$$

де λ_n , A_n , B_n – сталі, які визначаються початковими й граничними умовами дифузійного процесу.

Найбільш типові відмови, викликані дифузійним старінням, пов'язані або з дифузією сторонніх частинок в об'ємі виробу, або з видаленням окремих компонентів матеріалу з об'єму виробу. Відмова виробу в обох випадках відбувається в той момент, коли загальна кількість дифундуючих частинок у виробі товщиною d сягає критичної величини:

$$Q(t) = \int_0^d C(x, t) dx = Q_{\text{кр}}, \text{ при цьому } t = t_{\text{відм}}. \quad (3.5)$$

Для визначення аналітичного виразу часу безвідмовної роботи виробу за дифузійного механізму старіння необхідно розв'язати рівняння дифузії для конкретних умов.

Розглянемо випадок видалення компонент матеріалу (якої-небудь рухливої речовини) з об'єму виробу. При цьому слід вважати, що в початковий момент часу $t = 0$ концентрація компоненти, яка видаляється, по об'єму матеріала була величиною сталою $C(x, 0) = C_0$ (іншими словами: у вихідному стані рухлива речовина рівномірно розподілена по тілу), а на зовнішніх границях виробу $x = 0$ та $x = d$ за рахунок швидкого видалення компоненти в середовище в будь-який момент часу $C(0, t) = C(d, t) = 0$ (рис. 3.2). Такі початкові й граничні умови описують видалення компонентів

з композиційних електроізоляційних матеріалів в атмосферу, сушіння пористих або волокнистих матеріалів, витікання газів через оболонку тощо.

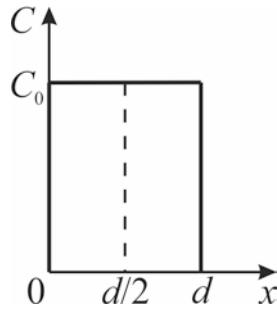


Рис. 3.2. Початковий розподіл концентрації компоненти, яка видаляється з об'єму тіла

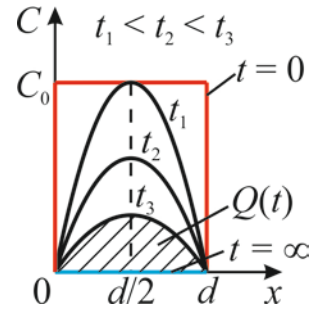


Рис. 3.3. Змінювання розподілу концентрації компоненти, яка видаляється з об'єму тіла, з часом

Необхідно знайти час, після закінчення якого концентрація рухливої речовини знизиться до певної (критичної) величини.

Розв'язком дифузійного рівняння за прийнятих початкових і граничних умов є:

$$C(x, t) = \exp\left(-\frac{\pi^2}{d^2} Dt\right) \cdot \frac{4C_0}{\pi} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{d} x\right).$$

Як видно, за $x = \frac{d}{2}$ концентрація рухливої речовини у виробі максимальна (рис. 3.3).

Визначимо загальний вміст речовини в системі, використовуючи формулу (3.5):

$$Q(t) = \int_0^d C(x, t) dx = \frac{8C_0 d}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{d^2} Dt\right) = \frac{8Q_0}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.6)$$

де $Q_0 = C_0 d$ – початкова кількість речовини, яка видаляється; τ – стала часу дифузійного процесу (стала часу релаксації):

$$\tau = \frac{d^2}{\pi^2 D}.$$

Враховуючи рівняння (3.2), вираз для сталої часу дифузійного процесу можна записати у вигляді:

$$\tau = \frac{d^2}{\pi^2 D} = \frac{d^2}{\pi^2 D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} = \frac{d^2}{\pi^2 D_0} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right).$$

За $t = t_{\text{відм}}$ $Q(t) = Q_{\text{кр}}$ (рис. 3.4). Отже, з формули (3.6) видно, що:

$$Q_{\text{кр}} = \frac{8Q_0}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t_{\text{відм}}}{\tau}\right). \quad (3.7)$$

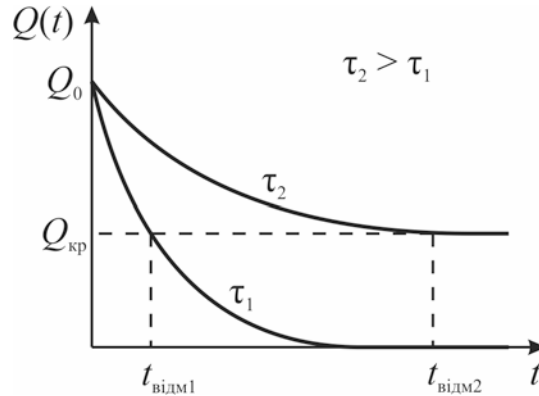


Рис. 3.4. Змінювання кількості речовини, яка видаляється з об'єму тіла, з часом

З урахуванням критерію відмови (3.7) тривалість безвідмовної роботи виробу, якщо речовина віддаляється з тіла, визначиться як:

$$t_{\text{відм}} = \tau \cdot \ln\left(\frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{Q_0}{Q_{\text{кр}}}\right).$$

Значення логарифма визначається початковим вмістом речовини, що видаляється, і критерієм відмови. Однак у більшості випадків його величина не виходить за межі першого порядку. Враховуючи це, можна вважати, що тривалість безвідмовної роботи однозначно визначається сталою часу дифузійного процесу:

$$t_{\text{відм}} = A \cdot \tau = A \cdot \frac{d^2}{\pi^2 D_0} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right).$$

Таким чином, зі зменшенням енергії активації або зі зростанням температури стала часу дифузійного процесу, а, отже, і час безвідмовної роботи виробу, зменшуються (рис. 3.5).

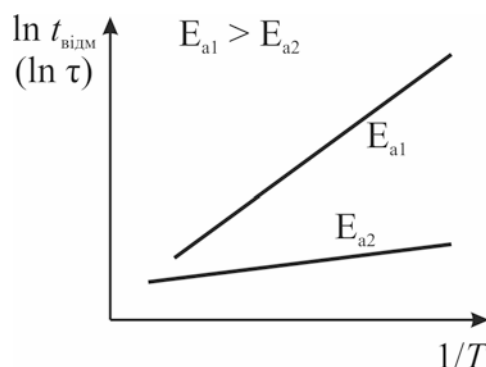


Рис. 3.5. Температурна залежність часу безвідмовної роботи виробу за дифузійного механізму старіння. Нахил лінії визначається енергією активації

До аналогічного висновку можна прийти, розглядаючи випадок введення в матеріал виробу сторонніх частинок, наприклад, при зволоженні, просоченні, дифузії металізації в кераміку тощо. Розв'язок рівняння дифузії в цьому випадку слід шукати, вважаючи, що у вихідному стані ($t = 0$) домішок в об'ємі матеріалу немає $C(x, 0) = 0$, а на границях виробу концентрація домішки, що вводиться, підтримується на сталому рівні: $C(0, t) = C(d, t) = C_0$.

Розв'язком дифузійного рівняння за обраних умов у першому наближенні є:

$$C(x, t) = C_0 \left[1 - \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \sin \frac{\pi}{d} x \right].$$

Як видно, за $x = \frac{d}{2}$ концентрація рухливої речовини у виробі мінімальна (рис. 3.6).

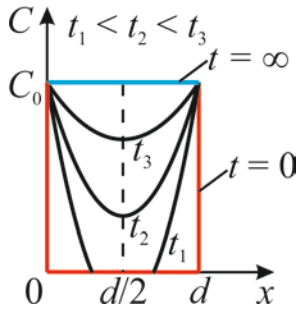


Рис. 3.6. Змінювання розподілу концентрації компоненти, яка вводиться в об'єм тіла, з часом

Визначимо загальний вміст речовини в системі, використовуючи формулу (3.5):

$$Q(t) = \int_0^d C(x, t) dx = C_0 d \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) = Q_{\max} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right).$$

де $Q_{\max} = C_0 d$ – максимальна кількість речовини, яка вводиться.

Як і у попередньому випадку, за $t = t_{\text{відм}}$ $Q(t) = Q_{\text{кр}}$ (рис. 3.7).

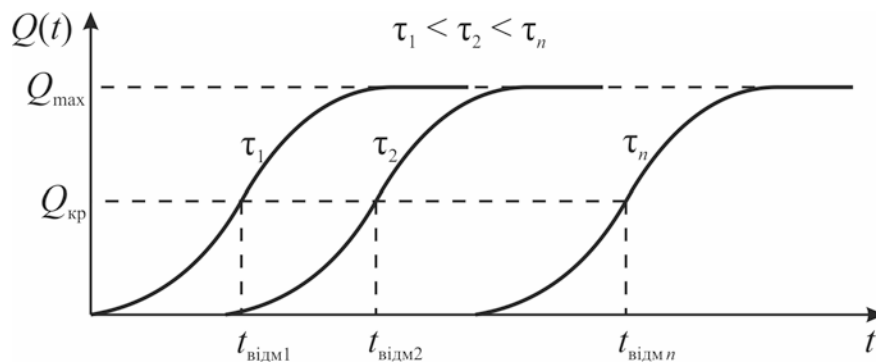


Рис. 3.7. Змінювання кількості речовини, яка вводиться в об'єм тіла, з часом

Час безвідмовної роботи виробу в цих умовах визначиться як:

$$t_{\text{відм}} = \tau \cdot \ln \left[\frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{Q_{\text{max}}}{Q_{\text{max}} - Q_{\text{кр}}} \right] = A \cdot \tau = A \cdot \frac{d^2}{\pi^2 D_0} \cdot \exp \left(\frac{E_a}{kT} \right).$$

Тобто, як і у першому випадку, час безвідмовної роботи виробу з точністю до порядку визначається величиною сталою часу дифузійного процесу (τ). Тому надалі для оцінки часу безвідмовної роботи будемо, в основному, визначати лише сталу часу процесу релаксації.

Вивчаючи дифузійний механізм відмови, необхідно звернути увагу на те, що із усієї сукупності однорідних виробів у першу чергу будуть відмовляти ті з них, у яких, за інших рівних умов, спостерігається висока рухливість частинок, які вводяться або видаляються, що в основному обумовлено дефектністю матеріалу цих виробів.

Значення E_a та D_0 визначаються природою частинок, які дифундують, природою й структурою матеріалу, у якому відбувається масоперенесення і характером перенесення: дифузією по міжвузлях і по вакансіях, дифузією по об'єму, по поверхні й по границях зерен.

Основним значущим зовнішнім фактором, здатним вплинути на тривалість роботи виробу у випадку дифузійного механізму відмови, є температура навколишнього середовища. Її підвищення приводить до прискорення процесу старіння.

3.1.1. Підвищення стійкості виробів до дифузійного механізму старіння

Дифузійний механізм відмови, яка проявляється як при зберіганні, так і при експлуатації, обумовлюється градієнтом концентрації високорухливих частинок у матеріалі виробу. Цей механізм описує старіння й відмову

пластифікованих композиційних матеріалів, вологовбирання електроізоляційних матеріалів і конструкцій, міграцію металу електродів у кераміку конденсаторів, утворення інтерметалічних з'єднань, гетерогенні хімічні процеси, які протікають у дифузійній області тощо.

Враховуючи основну причину відмови (наявність високорухливих частинок у матеріалі), процес виготовлення виробів коректується таким чином, щоб усунути дифузійний механізм старіння або підвищити стійкість виробів до нього. Для цього можна рекомендувати наступні заходи:

1. Змінювання механізму масоперенесення для зниження рухливості частинок у матеріалі виробів. Цей захід є особливо ефективним для підвищення вологостійкості пористих систем. Відомо, що вологоперенесення по капілярах здійснюється значно швидше, ніж по об'єму матеріала, тому в ряді випадків доречні такі операції, як просочення пористих і волокнистих електроізоляційних матеріалів оливами, лаками й компаундами, глазурування керамічних виробів.

Причиною утворення пор у керамічних матеріалах є незавершеність процесу спікання. У цьому випадку для усунення причин відмови достатньо ввести контрольну операцію для оцінки якості спікання з відповідною корекцією технологічного процесу (температура й тривалість спікання).

2. Застосування в багатокомпонентних системах матеріалів з низькою взаємною дифузією.

Так, підвищення стійкості пластифікованих матеріалів до старіння забезпечується застосуванням малорухомих у полімері й слабколетких пластифікаторів. Наприклад, заміна внутрішньомолекулярних пластифікаторів на міжпачкові значно підвищує стійкість пласкатів до впливу температури, олив і бензину.

Срібло, використовуване для створення металізації керамічних конденсаторів, має високу рухливість в кераміці, що призводить до значної кількості відмов. Заміна срібла на менш рухливі в кераміці платину й палладій дала можливість підвищити надійність конденсаторів.

3. Створення дифузійних бар'єрів, які перешкоджають потраплянню високорухливих частинок в активні області матеріалу виробу. Найбільш типовий приклад використання цього заходу – герметизація виробів у вологонепроникні оболонки з металу, скла або полімерів. У напівпровідниковій промисловості дифузійні бар'єри зазвичай створюють для запобігання міграції золота з контактних областей у напівпровідниковий матеріал. Для цього між напівпровідником і золотом рекомендується застосовувати прошарок з металів з високою енергією самодифузії, таких як W, Ta, Mo.

3.2. Електродифузійний механізм старіння

Електродифузійний механізм старіння виникає тільки за наявності електричного поля сталого струму. Для побудови цієї моделі відмови необхідно розглядати кінетику процесу встановлення рівноваги вважаючи, що виріб перебуває під дією сил електричного поля в ізобарно-ізотермічних умовах $\nabla\sigma = 0$, $\nabla T = 0$. У цьому випадку в нерівноважній системі потік створюється зовнішньою силою (електричним полем) і градієнтом концентрації:

$$I_i = - \sum_{j=1}^n \frac{\tilde{L}_{ij}}{T} \left(\sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \nabla \phi \right) = I_d + I_\phi,$$

де I_d – дифузійний потік (масоперенесення під дією градієнта концентрації); I_ϕ – вимушений потік (дрейфовий потік, викликаний кулонівською силою).

Для побудови моделі електродифузійного механізму відмови зробимо кілька припущень:

1. У системі наявні два види рухливих частинок ($n = 2$).

2. Коефіцієнт дифузії частинок першого виду в область частинок другого виду більше, ніж коефіцієнт дифузії частинок другого виду в область частинок першого виду ($D_{12} > D_{21}$).
3. Система ізотропна ($D \neq f(x; y; z)$).
4. Розглядаємо односпрямований рух речовини в системі ($I_x \neq 0; I_y = 0; I_z = 0$).
5. Електричне поле по системі однорідне (тому що за змінного поля немає спрямованого перенесення заряду) ($\nabla\varphi = \text{const}$).

У загальному випадку вимушений потік речовини можна описати рівнянням $I_\varphi = v_\varphi C$, де C – концентрація частинок, які переносяться, v_φ – швидкість спрямованого руху під дією зовнішньої сили (швидкість дрейфу). Оскільки вимушене переміщення маси створює градієнт концентрації, то кінетика встановлення рівноваги в одномірній бінарній системі має підкорятися рівнянню вимушеної дифузії: $I = -D \frac{\partial C}{\partial x} + v_\varphi C$ – І закон Фіка для вимушеної дифузії.

Таким чином, необхідною умовою для виникнення електродифузійного механізму старіння є наявність у системі електричного поля сталого струму. Достатньою умовою є наявність у матеріалі іонів, які можуть переміщатися під дією кулонівської сили.

Для визначення сталої часу процесу необхідно розглядати II закон Фіка для вимушеної дифузії:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div} I = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_\varphi \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Застосовуючи метод Фур'є (метод розділення змінних) отримаємо загальний розв'язок дифузійного рівняння:

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{4D^2\omega_n^2 + v_{\varphi}^2}{4D}t\right) \cdot \exp\left(\frac{v_{\varphi}}{2D}x\right) \cdot (A_n \cos(\omega_n x) + B_n \sin(\omega_n x)),$$

де ω_n , A_n , B_n – сталі, які визначаються початковими й граничними умовами дифузійного процесу.

У силу відмінності характеру взаємодії іонів з електричним полем у діелектричних і провідникових матеріалах електродифузійний механізм старіння слід розглядати окремо для кожного типу матеріалів.

3.2.1. Електродифузійні старіння діелектриків

У діелектриках іони переміщуються під дією кулонівських сил зі швидкістю, пропорційною величині напруженості електричного поля $v = \mu E$, де μ – рухливість іонів у діелектрику, пов'язана співвідношенням Ейнштейна із коефіцієнтом дифузії іонів у діелектрику: $\mu = \frac{q}{kT} D$.

Для знаходження частинного розв'язку рівняння вимушеної дифузії можна припустити, що у вихідному стані в матеріалі діелектрика іони рівномірно розподілені по об'єму $C(x, 0) = C_0$, а граничні умови залежать від природи електродів.

1. Блокувальні електроди. У цьому випадку границя називається відбивальною; потоку речовини через неї немає (рис. 3.8). Граничними умовами є:

$$x = 0, x = d: \quad I(0, t) = I(d, t) = 0.$$

Біля електродів накопичуються іони, і в матеріалі утворюється область просторового заряду (рис. 3.9), що приводить до перерозподілу електричного поля в діелектрику й, як наслідок, до зниження стійкості до пробою. Процес утворення області просторового заряду тривалий, тому пробій часовий, тобто

відбувається не одразу після подачі напруги, а трохи зтягується. Це електрохімічний пробій. Він спостерігається за напруг менших, ніж звичайна напруга пробою діелектрика.

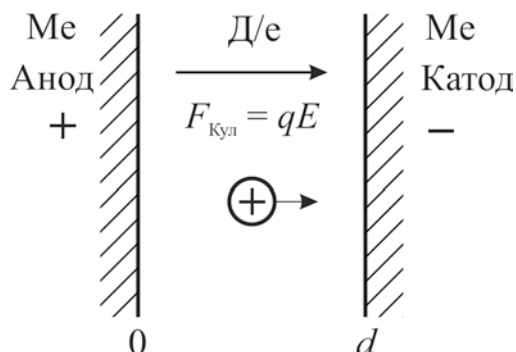


Рис. 3.8. Блокувальні електроди

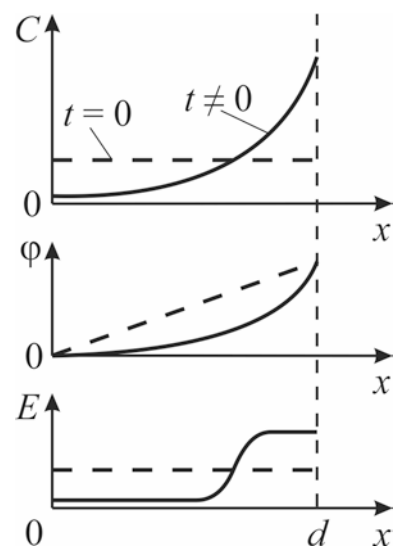


Рис. 3.9. Процеси в товщі діелектрика за блокувальних електродів

2. Інжектуювальні електроди (інжектують у діелектрик електрони). У цьому випадку границя називається зв'язувальною. На електродах відбувається відновлення мігруючих іонів ($\text{Me}^+ + q \rightarrow \text{Me}$), що приводить до росту в об'ємі діелектрика дендритів (рис. 3.10, 3.11).

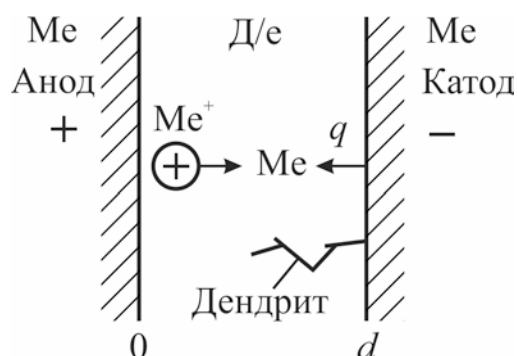


Рис. 3.10. Інжектуювальні електроди

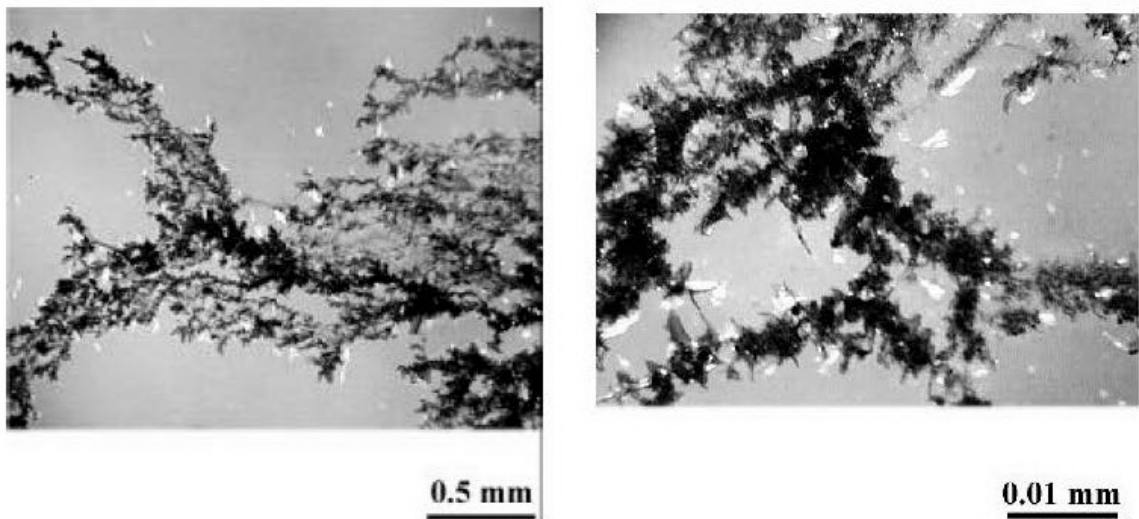


Рис. 3.11. Електродифузія іонів натрія у кристалі кварца ($U = 100$ В, $T = 500$ °С, $t = 24$ год)

Для таких електродів характерне підтримання концентрації іонів на межі поділу метал–діелектрик на сталому рівні (на межі поділу іонів немає):

$$C(0,t) = C(d,t) = 0.$$

На поверхні електродів з'являється новий шар металу. Реакція $Me^+ + q \rightarrow Me$ перебігає з більшою швидкістю в дефектних місцях (на межах поділу зерен). Отже, метал осаджується на електроди локально, а не рівномірно. Нова металева фаза, яка при цьому утворюється, має вигляд вітки дерева – утворюються дендрити (рис. 3.11). При проростанні дендрита зменшується ефективна товщина діелектрика. Як відомо, $\frac{U_a}{d(t)} = E(t)$. Тобто, зі зменшенням товщини діелектрика зростає напруженість електричного поля. Коли напруженість сягне значення електричної міцності, виникне пробій.

Незалежно від граничних умов загальний розв'язок рівняння вимушеної дифузії для обмеженого тіла має вигляд:

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left(- \frac{4D^2 \left(\frac{n\pi}{d} \right)^2 + v_{\varphi}^2}{4D} t \right) \cdot \exp \left(\frac{v_{\varphi}}{2D} x \right) \cdot \left(A_n \cos \left(\frac{n\pi}{d} x \right) + B_n \sin \left(\frac{n\pi}{d} x \right) \right).$$

Оскільки представлена сума – це швидкозбіжний ряд, то стала часу дифузійного процесу, яка визначає час безвідмовної роботи, у першому наближенні описується рівнянням:

$$\tau = \frac{4D}{v_{\text{диф}}^2 + v_{\varphi}^2} = \frac{4D}{v_{\text{диф}}^2 + v_{\text{др}}^2},$$

де $v_{\text{диф}} = 2D \frac{\pi}{d}$ – швидкість дифузії; $v_{\text{др}} = \frac{q}{kT} DE$ – швидкість дрейфу.

Отже,

$$\tau = \frac{4 \exp \left(\frac{E_a}{kT} \right)}{\left[4 \frac{\pi^2}{d^2} + \left(\frac{q}{kT} E \right)^2 \right] D_0}, \quad (3.8)$$

де E_a – енергія активації дифузійного перенесення іонів у діелектричному матеріалі.

Якщо електричного поля немає ($E = 0$), то з виразу (3.8) одержуємо рівняння вільної дифузії:

$$\tau = \frac{d^2}{\pi^2 D} = \frac{d^2 \exp \left(\frac{E_a}{kT} \right)}{\pi^2 D_0}.$$

За низьких значень напруженості електричного поля $v_{\text{диф}} > v_{\text{др}}$. І з виразу (3.8) також одержуємо рівняння вільної дифузії: $\tau = \frac{d^2}{\pi^2 D}$.

За великих значень напруженості електричного поля (E велике) $v_{\text{диф}} < v_{\text{др}}$, і вираз для сталої часу дифузійного процесу, отриманий з формули (3.8) приймає вигляд:

$$\tau = \frac{4D}{v_{\phi}^2} = \frac{4 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}{\left(\frac{q}{kT} E\right)^2 D_0}.$$

Цей вираз справедливий за дифузії в діелектрик одновалентних іонів. У загальному випадку:

$$\tau = \frac{4 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}{\left(\frac{qZ}{kT} E\right)^2 D_0},$$

де Z – валентність іона.

Як і у випадку дифузійного механізму старіння значення E_a та D_0 визначаються природою частинок, які дифундують, природою й структурою матеріалу. Чим більша константа дифузії й чим менша енергія активації, тим менша стала часу релаксації (рис. 3.12).

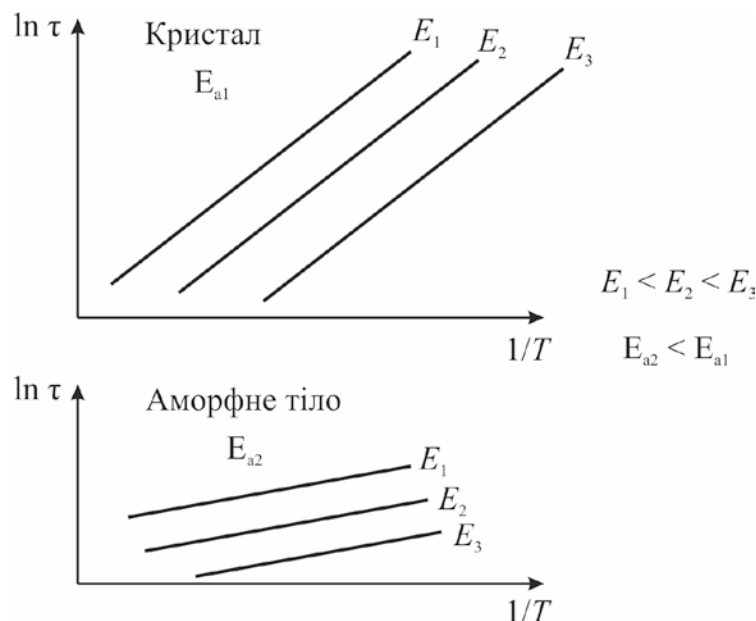


Рис. 3.12. Температурна залежність сталої часу релаксації за електродифузійного механізму старіння у діелектриках

Основними зовнішніми факторами, які визначають термін служби виробу, є значення електричного поля в діелектрику й температура працюючого виробу. Зі збільшенням температури або напруженості електричного поля стала часу релаксації зменшується.

3.2.2. Підвищення стійкості діелектриків до електродифузійного механізму старіння

Електродифузійний механізм відмови в діелектриках пов'язаний з наявністю високорухливих іонів, тому для підвищення стійкості виробів до електродифузійного старіння за заданих умов експлуатації можна рекомендувати наступне:

1. Вхідний контроль діелектричних матеріалів на вміст у них високорухливих іонів і використання чистих матеріалів.
2. Очищення діелектричних матеріалів від високорухливих іонів перед застосуванням хімічними або електрохімічними методами.
3. Змінювання структури матеріалу. Рухливість іонів у матеріалі в значній мірі визначається його структурою. У монокристалі іони переміщаються через об'єм матеріалу, причому енергія активації процесу масоперенесення за вакансійного механізму визначається сумою енергій утворення й переміщення вакансій. У полікристалічному матеріалі із дрібнозернистою структурою перенесення здійснюється в основному по границях зерен з високою концентрацією вакансій. Енергія активації цього процесу менша, ніж у кристалічному матеріалі й визначається в основному енергією переміщення вакансій. Найбільш дефектний аморфний матеріал, тому в ньому буде спостерігатися найбільша рухливість іонів. Перетворення матеріалу виробу з аморфного в кристалічний, а також дрібнозернистого в грубозернистий приведе до підвищення стійкості до електродифузії.
4. Легування матеріалу. Цей захід широко застосовується для зменшення рухливості лужних іонів, особливо натрію, у стеклах. При

легуванні скла домішки, які мають більший іонний радіус, ніж натрій, займають вільні місця в сітці скла й утрудняють переміщення лужних іонів в електричному полі. Як домішки в основному використовують окисли лужноземельних металів.

5. Забезпечення чистоти діелектричних покриттів на напівпровідникових матеріалах. Це завдання актуальне для планарної технології, оскільки за температур вирощування окисної плівки на кремнії технологічне устаткування може бути джерелом лужних іонів і забруднення виробу рухливими іонами буде відбуватися під час його виготовлення. Рівень забруднення зменшується за використання чистого кварцу для реакторів дифузійних печей, височастотного нагрівання окиснюваного напівпровідника, а також попереднього очищення реактора хлоровмісним газом, при вирощуванні окисної плівки, на кремнії в окисному середовищі з електричним полем, яке перешкоджає потраплянню на поверхню напівпровідника додатних іонів. Цей метод ефективний на забрудненому технологічному устаткуванні, а також на заключних стадіях вирощування окисної плівки.

6. Гетерування діелектричних покриттів, тобто зв'язування іонів лужних металів у міцні хімічні сполуки за допомогою покриттів спеціального складу. Процес гетерування відбувається за рахунок наступних фізичних ефектів: вивільнення домішок, дифузія домішок і поглинання домішок деяким стоком.

За температур окиснення кремнію й наступних обробок лужні іони в SiO_2 мають високу рухливість, тому їх легко вилучити з покриття, створивши на його поверхні стік для іонів. У цей час широко використовуються два способи – газове гетерування й гетерування шаром. За газового гетерування окиснення кремнію проводиться у хлоровмісній окисній атмосфері, у якій утворюються легколеткі й, отже легковилучні із зони реакції галогени лужних металів. За гетерування шаром як стік для рухливих іонів використовуються деякі стекла, наприклад, фосфорносилікатні,

свинцевосилікатні тощо, які здатні за температур їх нанесення на двоокис кремнію утворювати з лужними металами хімічно міцні сполуки.

7. Вибір способу металізації. У планарній технології одним з можливих джерел поверхневого забруднення окисної плівки може бути нанесення металевого покриття. Особливо сильно плівка забруднюється за термічного випаровування металу за допомогою резистивного нагрівача. Застосування електронно-променевого випарника, а також напилювання в електричних полях, які перешкоджають осадженню на поверхню окисної плівки й металу додатних іонів, суттєво підвищують стабільність напівпровідникових виробів.

8. Нанесення на захисні покриття бар'єрних шарів при захисті окисної плівки напівпровідникових виробів від джерела поверхневого забруднення за допомогою шару матеріалу, у якому рухливість іонів лужних металів украй низька. Як бар'єрні матеріали широко використовують Al_2O_3 і Si_3N_4 .

9. Зниження електричного поля, яке діє на рухливі іони. Це особливо актуально для виробів, герметизованих полімерними матеріалами, які є джерелом поверхневого забруднення SiO_2 . У таких виробів крайове поле p – n переходу, виходячи за межі окисної плівки, спричиняє перенесення іонів з полімерного матеріалу в окисну плівку.

Принципово можливі три шляхи підвищення стабільності виробів з полімерним покриттям:

- просторове розподілення окисної плівки й забрудненого герметизувального покриття прошарком повітря або чистого полімеру;
- очищення від високорухливих іонів тієї області полімерного матеріалу герметизувального покриття, яка прилягає до напівпровідникового кристала, де крайові електричні поля максимальні;
- екранування, перешкоджаюче виходу електричного поля в забруднений полімерний матеріал покриття.

10. Змінювання конструкції виробу. Цей захід використовується при проектуванні напівпровідникових виробів, характеристики яких не чутливі

до зміни поверхневих умов. Він містить у собі вибір топології, яка виключає утворення паразитних зв'язків за інвертування поверхневої провідності напівпровідника, вибір захисних пристроїв у виробі, які перешкоджають утворенню на поверхні активних областей виробів провідних каналів.

11. Вибір робочого режиму експлуатації. Стан поверхні суттєво впливає на характеристики напівпровідникових виробів лише за малих рівнів інжекції. Робота за високих рівнів інжекції робить характеристики виробів менш чутливими до мінливого при старінні стану поверхні.

3.2.3. Електродифузійне старіння провідників

У металах при прикладенні електричного поля на іони (домішкові та власні) діють дві сили: сила кулонівської взаємодії F_K , яка має зміщувати іони у бік катода, і сила електронної взаємодії (електронного захоплення) F_e , яка захоплює іони за напрямком руху електронів – до анода (рис. 3.13).

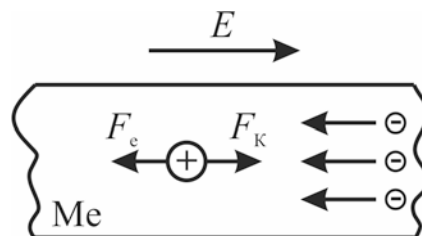


Рис. 3.13. Сили, які діють на іон у металі, при прикладенні електричного поля

Оскільки електричні поля (E) у металах дуже малі, то, відповідно, на заряд діє мала сила Кулона ($F_K = qE$) й масоперенесення під дією цієї сили можна не враховувати.

У металі міститься 10^{23} см^{-3} валентних електронів, а будь-який іон є розсіювальним центром. Зі збільшенням густини струму збільшується кількість електронів, які розсіюються на іоні. Коли щільність електронів сягне певного рівня, то за рахунок передавання імпульсу центру розсіювання, іони почнуть захоплюватися електронним струмом.

Таким чином, характер домінуючої сили залежить від густини протікаючого струму. За густини струму порядку $j = 10^4 \dots 10^6 \text{ А/см}^2$ сили електронної взаємодії зазвичай перевищують кулонівські сили. Значення сили електронної взаємодії прийнято визначати за аналогією із кулонівською:

$$F_e = Z_{\text{еф}} E, \text{ де } Z_{\text{еф}} = q \frac{n}{N_0} \frac{\sigma_i}{\bar{\sigma}} - \text{ефективний заряд захоплення іона електронами}$$

(визначається кількістю електронів, які розсіюються на даному іоні), n – концентрація електронів у провіднику, N_0 – концентрація атомів у металі, σ_i – переріз розсіювання іона, $\bar{\sigma}$ – середній переріз розсіювання електрона, E – електричне поле в провіднику. За малої густини струму ($10^2 \dots 10^3 \text{ А/см}^2$) ефективний заряд захоплення іона дуже малий (3 електрона), за більшої густини струму (10^6 А/см^2) заряд збільшується до 300 електронів. Масоперенесення можливе тільки тоді, коли густина струму, який проходить через метал, приймає значення $j = 10^4 \dots 10^6 \text{ А/см}^2$. Цього можна досягти в тонких металевих плівках (малий струм за великої густини струму).

Сила електронної взаємодії викликає спрямоване переміщення іонів убік анода зі швидкістю:

$$v_i = \mu_i Z_{\text{еф}} E = \frac{D}{kT} Z_{\text{еф}} E.$$

Наслідком цього масоперенесення є збільшення товщини провідника в прианодній області (поява біля анода «горбків»), поява тріщин на границях зерен, зменшення товщини шару речовини біля катода, що приводить до збільшення опору та, як наслідок, враховуючи вакансійний механізм масоперенесення, до розриву суцільності металу біля катода.

Процес перенесення маси у випадку електродифузійного старіння описується рівнянням вимушеної дифузії. Стала часу цього процесу:

$$\tau = \frac{4D}{4D^2 \frac{\pi^2}{d^2} + \left(\frac{D}{kT} Z_{\text{еф}} E \right)^2} = \frac{4}{\left[4 \frac{\pi^2}{d^2} + \left(\frac{1}{kT} Z_{\text{еф}} E \right)^2 \right] D},$$

де D – коефіцієнт дифузії іонів у матеріалі провідника.

Для визначення зовнішніх і внутрішніх факторів, які знижують тривалість безвідмовної роботи провідника, необхідно пов'язати параметри провідникового матеріалу із тривалістю дифузійного процесу. Оскільки для провідників справедливий закон Ома в широкому діапазоні полів $\left(j = \sigma E = \frac{E}{\rho} \right)$, то час установлення рівноважного стану можна представити формулою:

$$\tau = \frac{4 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}{\left[4 \frac{\pi^2}{d^2} + \left(\frac{Z_{\text{еф}}}{kT} j \rho \right)^2 \right] D_0}$$

або для значної густини струму

$$\tau = \frac{4 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}{\left(\frac{Z_{\text{еф}}}{kT} j \rho \right)^2 D_0},$$

де ρ – питомий об'ємний опір матеріалу; j – густина струму в провіднику.

При вивченні старіння провідників необхідно звернути увагу на те, що електродифузійний механізм характерний тільки для пристроїв, які працюють на сталому струмі, і буде спостерігатися в матеріалах, які мають іони із значним зарядом захоплення. Крім того, тривалість експлуатації, за інших рівних умов, залежить від механізму масоперенесення: об'ємного,

поверхневого, по границях зерен. Домінуючий механізм дифузії визначається структурою металу і його покриттям.

Значущими зовнішніми факторами, які впливають на процес старіння провідників, є температура й густина струму в провіднику (рис. 3.14).

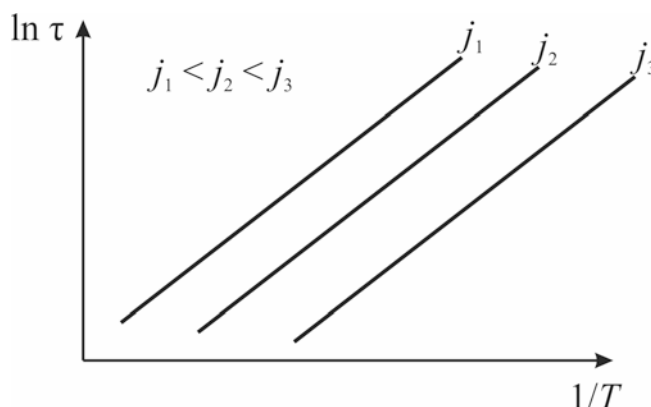


Рис. 3.14. Температурна залежність сталої часу релаксації за електродифузійного механізму старіння у провідниках

3.2.4. Підвищення стійкості металів до електродифузійного механізму старіння

Електродифузійний механізм відмови провідників спостерігається за високої густини струму в матеріалах, які мають домішкові та власні іони із значним ефективним зарядом захоплення. Для підвищення стійкості провідникових матеріалів до електродифузійного старіння можна рекомендувати наступні заходи:

1. Вибір матеріалу провідника з малим значенням ефективного заряду захоплення. Як відомо, електродифузійне масоперенесення можливе у металах, які містять іони із значним ефективним зарядом захоплення. Якщо немає можливості вибору матеріалу для провідників, то зменшення ефективного заряду захоплення може бути досягнуте легуванням металу спеціальними домішками, які змінюють характер взаємодії електронів з іонами.

2. Збільшення товщини провідників для зменшення густини протікаючого струму. Відомо, що тривалість безпечної роботи провідників у значній мірі визначається густиною протікаючого струму і наявністю температурних градієнтів. Враховуючи це, важливо організувати контроль однорідності провідників за поперечним перерізом для того, щоб густина струму в дефектних місцях не перевищувала критичного значення й для виключення в провідниках локального перегрівання.

3. Вибір для провідника матеріалів з малою рухливістю власних і домішкових іонів, наприклад, W, Mo, Ta.

4. Змінювання структури провідникового матеріалу для зменшення рухливості іонів. Термін служби провідників за значної густини струму залежить від механізму масоперенесення, який визначає коефіцієнт дифузії домішкових іонів або коефіцієнт самодифузії. Зазвичай масоперенесення у металах здійснюється по вакансіях, тому можна вважати, що найменш стійкими є системи, у яких домінує масоперенесення по найбільш дефектних місцях: по поверхні й по границях зерен. Для придушення перенесення по границях зерен слід змінити структуру металу: грубозернистий метал більш стійкий до впливу струму, ніж дрібнозернистий. Для придушення масоперенесення по поверхні металу необхідно зменшити дефектність кристалічної ґратки на поверхні провідника. Це може бути зроблене шляхом вирощування на поверхні металу оксидних ізолюючих плівок, а також нанесенням на поверхню металу неорганічних матеріалів, наприклад, стекол.

5. Легування матеріалу провідника домішками, які розподіляються по границях зерен. Такі домішки не змінюють характеру масоперенесення, але суттєво його сповільнюють, зменшуючи концентрацію вакансій у граничній області. Наприклад, для підвищення стійкості алюмінію до електродифузії його зазвичай легують міддю, магнієм або киснем.

3.3. Термодифузійний механізм старіння

Цей механізм старіння спостерігається в системах, які перебувають у неізотермічних умовах. Для спрощення розгляду моделі відмови слід припускати відсутність впливу на виріб зовнішніх сил і механічних напруг: $\nabla\varphi=0$, $\nabla\sigma=0$. У цьому випадку узагальнений потік у нерівноважній системі буде визначатися виразом:

$$I_i = - \sum_{j=1}^n \frac{\tilde{L}_{ij}}{T} \left(\sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \frac{\frac{\partial \mu_j}{\partial T} T - \mu_j + \frac{\tilde{L}_{iT}}{\tilde{L}_{ij}}}{T} \nabla T \right) = I_{\text{диф}} + I_{\text{тепл}},$$

де перший доданок представляє дифузійний потік, обумовлений градієнтом концентрації частинок, а другий – тепловий потік, створений тепловим полем.

Для побудови моделі термодифузійного механізму відмови зробимо кілька припущень:

1. У системі наявні два види рухливих частинок ($n = 2$).
2. Коефіцієнт дифузії частинок першого виду в область частинок другого виду більше, ніж коефіцієнт дифузії частинок другого виду в область частинок першого виду ($D_{12} > D_{21}$).
3. Система ізотропна ($D \neq f(x; y; z)$).
4. Розглядаємо односпрямований рух речовини в системі ($I_x \neq 0$; $I_y = 0$; $I_z = 0$).
5. Теплове поле по системі однорідне ($\nabla T = \text{const}$).

У випадку двокомпонентної системи з односпрямованим масоперенесенням потік речовини (І закон Фіка) можна представити як:

$$I = -D \frac{\partial C}{\partial x} + v_T C,$$

де $v_T = \frac{1}{kT} \frac{Q^*}{T} D \nabla T$ – швидкість теплового перенесення; Q^* – кількість перенесеного тепла; Q^*/T – тепловий заряд; ∇T – градієнт температури (напруженість теплового поля – рушійна сила процесу).

Будемо вважати, що в системі встановлюється сталий по об'єму градієнт температури $\nabla T = \text{const}$, тому кінетику старіння слід описувати вже відомим рівнянням вимушеної дифузії (II закон Фіка):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_T \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Стала часу термодифузійного процесу за значних теплових потоків:

$$\tau = \frac{4D}{v_T^2} = \frac{4 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}{\left(\frac{Q^*}{kT^2} \nabla T\right)^2 D_0}.$$

Термодифузійний механізм можливий тільки у випадку, коли є тепловий заряд, інакше не буде масоперенесення. Чим менша енергія активації дифузійного процесу, чим більша температура, градієнт температури й кількість перенесеного тепла, тим менша стала часу термодифузійного процесу.

Необхідно звернути увагу при вивченні даного механізму відмови, що наявність у системі температурного градієнта не завжди може викликати спрямоване масоперенесення і відмову. Процес термодифузії в значній мірі залежить від механізму перенесення маси й співвідношення енергій активації міграції й утворення вакансій.

Міжвузельний механізм масоперенесення – це термоактивований процес. Тому біля гарячої стінки буде спостерігатися збільшення кількості

атомів у міжвузлях. Таким чином, у системі виникає градієнт концентрації, під дією якого завжди буде спостерігатися спрямований потік речовини від більш гарячих місць до холодних (рис. 3.15).

Вакансійний механізм масоперенесення також термоактивований. Необхідно створити вакансію й перенести носій. Потік вакансій буде спостерігатися в обидва боки. Залежно від того, який з потоків переважає, буде масоперенесення від холодної стінки до гарячої, від гарячої до холодної або масоперенесення може взагалі не бути, незважаючи на наявність градієнта температури (рис. 3.16).

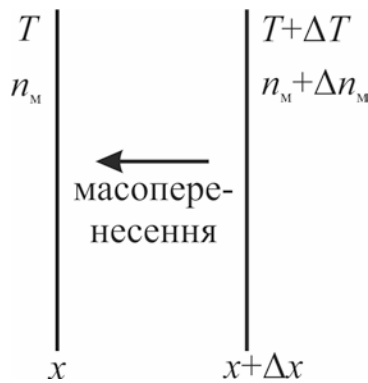


Рис. 3.15. Термодифузія за міжвузельного механізму масоперенесення.
 n_M – кількість міжвузлів

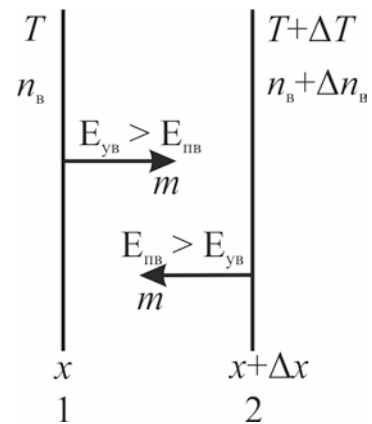


Рис. 3.16. Термодифузія за вакансійного механізму масоперенесення

Потік вакансій від холодної стінки до гарячої I_{12} описується виразом:

$$I_{12} = n_B \cdot v \cdot a \cdot \exp\left(-\frac{E_{PB}}{k(T + \Delta T)}\right),$$

де n_B – кількість вакансій; v – частота коливань вакансій на холодній стінці; a – стала ґратки (стала стрибка); експонента визначає ймовірність переходу вакансії від холодної стінки до гарячої; E_{PB} – енергія переміщення вакансії.

Аналогічно можемо записати вираз для потоку вакансій від гарячої стінки до холодної:

$$I_{21} = (n_B + \Delta n_B) \cdot v \cdot a \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{пв}}}{kT}\right).$$

Нехай $v_{\text{хол}} = v_{\text{гар}}$. Загальний потік вакансій буде дорівнювати сумі двох потоків I_{12} і I_{21} , але оскільки ці потоки спрямовані зустрічно, то:

$$I = I_{12} - I_{21} = \frac{n_B \cdot v \cdot a \cdot \Delta T}{kT^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{пв}}}{kT}\right) \cdot (E_{\text{пв}} - E_{\text{ув}}),$$

де $E_{\text{ув}}$ – енергія утворення вакансії.

Потік вакансій можливий тільки якщо $E_{\text{пв}} \neq E_{\text{ув}}$. Випадок, коли ці енергії рівні, відповідає нульовому тепловому заряду $\left(\frac{Q^*}{T} = 0\right)$, отже не буде масоперенесення.

Напрямок масоперенесення залежить від співвідношення енергій утворення й переміщення вакансій. Перенесення речовини до більш холодних місць можливий у матеріалах, у яких енергія активації утворення вакансій набагато менша енергії активації дифузійного перенесення. У протилежному випадку має спостерігатися потік речовини в іншому напрямку – до більш гарячих місць. Слід звернути увагу, що потік маси обернений потоку вакансій.

Оскільки необхідною умовою термодифузійного старіння є наявність по системі температурного градієнта, то цей механізм відмови має спостерігатися у виробках за їх експлуатації, причому переважно в тих з них, які мають дефекти структури й значний тепловий опір: у таких виробках мають виникати підвищені температурні градієнти.

3.3.1. Особливості електродифузійного старіння провідників у теплових полях

Необхідно відзначити, що наявність температурних градієнтів у системі приводить до зміни кінетики процесу релаксації. Так, врахування температурного градієнта за електродифузійного старіння провідників приводить до необхідності переглянути розв'язок рівняння вимушеної дифузії, вважаючи, що в системі встановлюються сталі значення градієнтів температури й потенціалу електричного поля ($\nabla T = \text{const}$ і $\nabla \varphi = \text{const}$). Узагальнений потік у нерівноважній системі буде визначатися виразом:

$$I = I_{\text{диф}} + I_{\text{вимуш}} = I_{\text{диф}} + (I_j + I_T),$$

де I_j – потік, викликаний силою електронного захоплення (j – густина струму); I_T – потік, викликаний тепловим полем.

Для одномірного випадку І закон Фіка буде мати вигляд:

$$I = -D \frac{\partial C}{\partial x} + v_j C + v_T C.$$

Зробимо припущення, що тепло переноситься тими ж частинками, які рухаються в системі, тобто тепло- і масоперенесення здійснюється тими самими частинками. Із врахуванням цього:

$$I = -D \frac{\partial C}{\partial x} + (v_j + v_T) C.$$

Другий закон Фіка для даних умов можна записати як:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - (v_j + v_T) \frac{\partial C}{\partial x}.$$

За значної густини струму й градієнту температур дифузійна складова набагато менше вимушеного потоку, і стала часу дифузійного процесу в першому наближенні описується рівнянням вигляду:

$$\tau = \frac{4D}{v^2} = \frac{4D}{(v_j + v_T)^2} = \frac{4D}{\left(\frac{Z_{\text{еф}}}{kT} j \rho D + \frac{Q^*}{kT^2} \nabla T D \right)^2} = \frac{4 \exp \frac{E_a}{kT}}{\left(\frac{Z_{\text{еф}}}{kT} j \rho + \frac{Q^* \nabla T}{kT^2} \right)^2 D_0},$$

де кількість перенесеного тепла визначається густиною струму $Q^* \sim j^2$.

1. Якщо теплового заряду немає $\left(\frac{Q^*}{T} = 0 \right)$, то $\tau \sim \frac{1}{j^2}$.

Якщо $Q^* \neq 0$, то різко зростає роль теплового поля. Для зменшення впливу тепла використовують тепловідведення.

2. При гарному тепловідведенні $\nabla T \rightarrow 0$ й $\tau \sim \frac{1}{j^2}$.
3. При поганому тепловідведенні $\nabla T \neq 0$ й $\tau \sim \frac{1}{j^4}$.

Випадки 1 і 2 відповідають чистому електродифузійному механізму старіння, 3-й випадок враховує також вплив теплового поля.

Таким чином, необхідно вважати, що в реальних випадках у провідниках з дефектами й поганим тепловідведенням буде спостерігатися більш сильна струмова залежність часу безвідмовної роботи, ніж це очікувалося б із врахуванням тільки електродифузійного механізму.

3.3.2. Підвищення стійкості виробів до термодифузійного механізму старіння

Термодифузійний механізм відмови пов'язаний із виникненням у матеріалі виробів значних температурних градієнтів. Враховуючи це, основна суть можливих заходів полягає в зниженні температурних градієнтів у конструкції й рухливості частинок у матеріалі, а також придушенні термодифузії:

1. Вибір матеріалів, не чутливих до термодифузії.
2. Вибір матеріалів з низькою рухливістю частинок.
3. Вибір матеріалів і конструкцій, які забезпечують гарне тепловідведення від тепловиділяючих елементів виробів, забезпечення надійного контакту виробів значної потужності з радіаторами.
4. Розроблення конструкції виробу з високою ефективністю тепловіддавання від виробу в навколишнє середовище.
5. Застосування заливальних, просочувальних і герметизувальних сполук з високою теплопровідністю.
6. Контроль технологічних операцій виготовлення виробів, які визначають тепловий опір їх конструкцій і відбраковування виробів за значенням теплового опору.

3.4. Бародифузійний механізм старіння

Наявність у матеріалі виробу поля пружних напружень, створеного зовнішніми або внутрішніми механічними силами, викликає потік речовини в ненапружені області. Тобто, бародифузійний механізм старіння викликається наявністю в системі градієнтів механічних напруг ($\nabla\sigma \neq 0 \Rightarrow \nabla C \neq 0$). У чистому виді він буде спостерігатися для систем, які перебувають в ізотермічних умовах без впливу зовнішніх сил ($\nabla T = 0, \nabla\varphi = 0$). Слід

зазначити лінійний зв'язок між механічною напругою σ і механічним тиском p : $\sigma = \frac{p}{S}$, де S – площа перерізу об'єкта. За $T = \text{const}$ і $\varphi = 0$ потік речовини в нерівноважній системі буде визначатися двома термодинамічними силами:

$$I_i = - \sum_{j=1}^n \frac{\tilde{L}_{ij}}{T} \left(\sum_{l=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_j}{\partial C_l} \nabla C_l + \frac{\partial \mu_j}{\partial \sigma} \nabla \sigma \right) = I_{\text{диф}} + I_{\sigma},$$

де перший доданок представляє дифузійний потік, обумовлений градієнтом концентрації частинок, а другий – потік, створений механічним полем.

Для побудови моделі бародифузійного механізму відмови зробимо кілька припущень:

1. У системі наявні два види рухливих частинок ($n = 2$).
2. Коефіцієнт дифузії частинок першого виду в область частинок другого виду більше, ніж коефіцієнт дифузії частинок другого виду в область частинок першого виду ($D_{12} > D_{21}$).
3. Система ізотропна ($D \neq f(x; y; z)$).
4. Розглядаємо односпрямований рух речовини в системі ($I_x \neq 0$; $I_y = 0$; $I_z = 0$).
5. Механічне поле по системі однорідне ($\nabla \sigma = \text{const}$).

У випадку двокомпонентної системи з односпрямованим масоперенесенням потік речовини (І закон Фіка) можна представити як:

$$I = -D \frac{\partial C}{\partial x} + v_{\sigma} C$$

де v_{σ} – швидкість спрямованого перенесення речовини під дією механічних напруг. У загальному випадку ця швидкість визначається як:

$$v_{\sigma} = \frac{V^*}{kT} D_{\sigma} \nabla \sigma,$$

де V^* – ефективний об’єм перенесення, відповідний до об’єму атома, a – атомний радіус, D_{σ} – коефіцієнт дифузії в деформованому матеріалі (інакше кажучи, коефіцієнт дифузії в механічному полі; за деформації тіла змінюється стала кристалічної ґратки a , отже, змінюється коефіцієнт дифузії).

$$D_{\sigma} = D^0 \exp \frac{\sigma \Delta V}{kT},$$

де $D^0 = D_0 \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right)$ – коефіцієнт дифузії в недеформованому матеріалі, E_a – енергія активації масоперенесення в недеформованому матеріалі; ΔV – активований об’єм, який дорівнює $\Delta V = a^3 (n_v)^{2/3}$ об’єму об’єднаних вакансій, по яких відбувається масоперенесення, n_v – концентрація вакансій.

Другий закон Фіка для даних умов можна записати як:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_{\sigma} \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Стала часу релаксації в цьому випадку:

$$\tau = \frac{4D}{v_{\text{диф}}^2 + v_{\sigma}^2}.$$

Вважаючи, що по системі встановлюється градієнт механічних напруг, рівний $\nabla \sigma = \frac{\sigma}{a}$ (механічна напруга, яка діє на один зв’язок), і що немає потоку викликаного дифузійною складовою (для сильних механічних полів),

сталу часу дифузійного процесу можна описати в першому наближенні рівнянням:

$$\tau = \frac{4D}{v_{\sigma}^2} = \frac{4 \exp\left(\frac{E_a - \sigma \Delta V}{kT}\right)}{\left(\frac{a^3}{kT} \cdot \frac{\sigma}{a}\right)^2 D_0} = \frac{4k^2 T^2}{a^4 \sigma^2 D_0} \exp\left(\frac{E_a - \sigma a^3 (n_B)^{2/3}}{kT}\right).$$

З формули видно, що чим більша механічна напруга й температура, тим менший час релаксації. Однак, незважаючи на те, що градієнт напруг підсилює процес релаксації, необхідно врахувати, що бародифузійний механізм зношування й відмов виробів може дати свій внесок тільки за високих температур, коли вакансії мають значну рухливість.

3.4.1. Підвищення стійкості виробів до бародифузійного механізму старіння

Підвищення стійкості виробів до цього механізму старіння досягається зниженням механічних напруг та її градієнтів у конструкції виробу й зменшенням рухливості частинок у матеріалі. Це може бути досягнуте:

1. Вибором матеріалів з більшим значенням енергії активації само- та домішкової дифузії.
2. Узгодженням контактувальних матеріалів у конструкції для зниження термомеханічних напруг.
3. Використанням стабілізуючих відпалів для зняття залишкових механічних напруг у конструкції виробів.

Контрольні запитання

1. Наведіть класифікацію механізмів старіння.
2. Опишіть міжвузельний та вакансійний механізми дифузії. Назвіть умови їх виникнення.

3. Перелічіть етапи протікання дифузійного процесу за вакансійним механізмом. Як залежить енергія активації процесу від структури матеріалу?
4. Опишіть зв'язок коефіцієнта дифузії із структурою матеріалу й зовнішніми умовами.
5. Наведіть необхідні та достатні умови для дифузійного механізму старіння.
6. Запишіть рівняння для потоку речовини у системі за дифузійного механізму старіння.
7. Чому дорівнює стала часу процесу дифузії для випадку видалення компонент матеріалу з об'єму виробу?
8. Чому дорівнює стала часу процесу дифузії для випадку введення в матеріал виробу сторонніх частинок?
9. Опишіть вплив природи матеріалу виробу й умов його експлуатації на сталу часу дифузійного процесу.
10. Наведіть способи підвищення стійкості виробів до дифузійного старіння.
11. Наведіть необхідні й достатні умови для електродифузійного механізму старіння.
12. Запишіть рівняння для потоку речовини у системі за електродифузійного механізму старіння.
13. Опишіть граничні умови за електродифузії у діелектричних матеріалах (блокувальні та інжектувальні електроди).
14. Назвіть причини пробою діелектрика за інжектуючих електродів.
15. Чому дорівнює стала часу релаксації для електродифузійного механізму старіння діелектриків у слабких і сильних електричних полях?
16. Опишіть вплив природи діелектрика й умов експлуатації на сталу часу електродифузійного процесу.

17. Наведіть способи підвищення стійкості діелектриків до електродифузійного старіння.
18. Яким чином в електротехнічних стеклах придушується вплив рухливих іонів лужних металів?
19. У чому полягає сутність процесу гетерування рухливих іонів з діелектричних матеріалів?
20. Опишіть газове гетерування та гетерування шаром.
21. Перелічіть способи зменшення електричного поля, що діє на рухливі іони, у виробках з полімерним покриттям.
22. Наведіть умови протікання електродифузійного механізму старіння у металах.
23. Поясніть природу рушійної сили масопереносу у металах.
24. Що таке ефективний заряд захоплення у провідниках.
25. Запишіть рівняння для визначення швидкості масопереносу під дією сили електронної взаємодії у провідниках. Які наслідки такого масопереносу?
26. Чому дорівнює стала часу електродифузійного старіння провідників?
27. Опишіть вплив параметрів метала й умов експлуатації на сталу часу електродифузійного процесу.
28. Опишіть процес електродифузійного старіння напівпровідникових структур.
29. Наведіть діаграму стану алюмінію у кремнії.
30. Опишіть процес розпаду твердих розчинів під впливом сталого струму.
31. Наведіть способи підвищення стійкості металізації мікросхем до електродифузійного старіння.
32. Як необхідно змінити структуру метала для підвищення стійкості до електродифузійного старіння?
33. Запишіть рівняння для потоків речовини та енергії у системі за термодифузійного механізму старіння.

34. Наведіть умови виникнення термодифузійного механізму старіння.
35. Чому дорівнює стала часу термодифузійного процесу?
36. За яких умов теплове поле не викликає спрямованого масопереносу?
37. Опишіть вплив механізму масопереносу на термодифузійне старіння.
38. Як впливає співвідношення енергій виникнення та переміщення вакансій на напрям масопереносу за термодифузійного старіння?
39. Поясніть особливості електродифузійного старіння провідників у теплових полях.
40. Чому дорівнює стала часу електродифузійного старіння провідників у теплових полях?
41. Як впливає значення густини струму на сталу часу термодифузійного старіння?
42. Наведіть способи підвищення стійкості виробів до термодифузійного старіння.
43. Наведіть умови виникнення бародифузійного механізму старіння.
44. Який напрямок руху маси в механічних полях?
45. Запишіть рівняння для потоку речовини у системі за бародифузійного механізму старіння.
46. Запишіть рівняння для визначення швидкості масопереносу.
47. Чому дорівнює стала часу бародифузійного процесу?
48. Як впливає механічна напруга на коефіцієнт дифузії речовини?
49. Наведіть способи підвищення стійкості виробів до бародифузійного старіння.
50. Які причини виникнення внутрішніх механічних напружень в матеріалі виробів?
51. Перелічіть основні способи усунення поверхневих дефектів-концентраторів механічних напружень?

4. ХІМІЧНА ПРИРОДА СТАРІННЯ

Вироби під час зберігання й експлуатації зазнають впливу навколишнього середовища (температури, вологості, агресивного середовища, радіації) і можуть змінювати свої властивості за рахунок хімічних процесів, що перебігають в об'ємі й на поверхні матеріалу виробів. Хімічна й електрохімічна корозія металів, деструкція полімерів, утворення інтерметалічних з'єднань – неповний перелік таких процесів.

Основною умовою для виникнення хімічного механізму старіння є наявність у системі градієнта хімічного потенціалу ($\nabla\mu \neq 0$), що спричинить в системі спрямовану зміну речовини. Хімічний потенціал – термодинамічна функція, застосовувана при описі стану систем зі змінною кількістю частинок. Визначає змінювання термодинамічних потенціалів (енергії Гіббса, внутрішньої енергії, ентальпії тощо) при змінюванні кількості частинок у системі. Являє собою енергію додавання однієї частинки в систему без здійснення роботи. Застосовується для опису матеріальної взаємодії.

Можливість перебігання того або іншого хімічного перетворення необхідно оцінювати з погляду термодинаміки процесів. Самочинно перебігають ті перетворення, у результаті яких відбувається зменшення вільної енергії системи $dF < 0$ (процес перебігає в ізохорно-ізотермічних умовах) або зменшення потенціалу Гіббса $dG < 0$ (процес перебігає в ізобарно-ізотермічних умовах). У результаті цих процесів утворюється продукт R у термодинамічному відношенні більш стійкий, ніж вихідна речовина A .

Залежно від характеру зміни потенціалу Гіббса або вільної енергії при переході нестійкої системи в рівноважний стан розрізняють:

1. Оборотні хімічні процеси $A \rightleftharpoons R$, у яких пряма й зворотна швидкості переходів не рівні одна одній.
2. Необоротні процеси $A \rightarrow R$, у яких швидкість прямого переходу набагато перевищує швидкість зворотного переходу.

3. Рівноважні процеси, у яких швидкості прямого й зворотного переходів рівні. Рівноважні процеси не можуть спричинити відмову виробу, тому що система перебуває в стані термодинамічної рівноваги з навколишнім середовищем.

Вивчення хімічної природи старіння й відмов зводиться до дослідження необоротних і оборотних хімічних реакцій, які перебігають вдалині від стану рівноваги, як основної причини, яка спричиняє зміну характеристик з часом.

Вважаючи кінцевий продукт R хімічної реакції дефектом у виробі, можна вважати, що відмова відбудеться в момент, коли у вихідному матеріалі виробу накопичиться певна кількість дефектів. Умовою відмови буде або $[R](t) = [R]_{\text{кр}}$, де $[R]$ – концентрація дефектів¹, або $[A](t) = [A]_{\text{кр}}$, де $[A]$ – концентрація вихідного матеріалу.

4.1. Основні положення теорії хімічних перетворень

4.1.1. Класифікація хімічних перетворень

Залежно від ознаки класифікації хімічних перетворень розрізняють:

1. За кількістю стадій:

а) прості (елементарні) хімічні реакції (які перебігають в одну стадію; $A \rightarrow R$);

б) складні (реакції, які включають декілька стадій). У свою чергу складні хімічні реакції поділяють на: паралельні $\left(A \begin{matrix} \nearrow R \\ \searrow S \end{matrix} \right)$ й послідовні $(A \rightarrow S \rightarrow R)$, де S – побічний продукт.

¹ У даному розділі концентрацію речовини будемо позначати прийнятим у хімії символом: $[A]$ – концентрація речовини A

2. За взаємодією із середовищем:

а) необоротні (реакції, які перебігають тільки в одному напрямку й завершуються повним перетворенням вихідних реагуючих речовин у кінцеві речовини; $A \rightarrow R$);

б) оборотні (реакції, які за тих самих умов можуть перебігати в прямому й у зворотному напрямках; $A \rightleftharpoons R$; при вирівнюванні швидкостей прямої і зворотної реакцій (стан хімічної рівноваги) оборотна реакція закінчується).

3. За тепловим ефектом перетворення:

а) ендотермічні (хімічні реакції, що супроводжуються поглинанням теплоти; завжди оборотні; $A \rightleftharpoons R - Q$);

б) екзотермічні (хімічні реакції, що супроводжуються виділенням теплоти; можуть бути як оборотними, так і необоротними; $A \rightleftharpoons R + Q$; $A \rightarrow R + Q$).

4. За фазовим станом реагентів:

а) гомогенні (реакції, у яких усі взаємодіючі речовини перебувають в одній фазі (газовій, рідкій або твердій). Зоною реакції служить увесь реакційний об'єм. Наприклад, це реакції типу $G \rightarrow G$, $P \rightarrow P$ або реакції, які перебігають при зливанні розчинів);

б) гетерогенні (у гетерогенних процесах реагенти, які беруть участь у реакції, перебувають у різних фазах. Фазою називається частина системи, відділена від інших її частин поверхнею поділу, при переході через яку властивості змінюються стрибкоподібно. Приклади гетерогенних систем: вода з льодом, насичений розчин з осадом, вугілля й сірка в атмосфері повітря (у цьому випадку система складається із трьох фаз: двох твердих й однієї газової). Таким чином, у реакційному об'ємі одночасно перебувають дві або більш фази, а хімічна реакція перебігає на межі поділу фаз або в об'ємі однієї з фаз. Залежно від агрегатного стану вихідних речовин гетерогенні реакції

бувають наступних типів: $G \rightarrow T$, $G \rightarrow P$, $P \rightarrow T$ або реакції між двома незмішуваними рідинами).

5. За наявністю каталізатора:

- а) каталітичні (перебігають у присутності каталізаторів – речовин, що прискорюють реакцію) $\left(A \xrightarrow{K} R \right)$;
- б) некаталітичні ($A \rightarrow R$).

4.1.2. Енергія активації хімічної реакції

Процес перетворення речовин, який супроводжується зміною їх складу й (або) будови, називається хімічною реакцією. Суть цього процесу полягає в розриванні хімічних зв'язків у вихідних речовинах і утворенні нових зв'язків у продуктах реакції. Реакція вважається закінченою, якщо речовинний склад реакційної суміші більше не змінюється.

Хід реакції – це змінювання енергії реагентів при перетворенні. Швидкість хімічної реакції залежить від енергії її активації. Ця енергія необхідна для ефективного зіткнення молекул (частинок), яке приводить до їх взаємодії. У ході хімічної реакції руйнуються одні й виникають інші молекули й сполуки, відбувається змінювання хімічних зв'язків, тобто перерозподіл електронної густини. Якби старі хімічні зв'язки в ході реакції одразу повністю розривалися, то на це потрібна була б велика кількість енергії й реакція перебігала вкрай повільно. Як показали дослідження, у ході реакції система проходить через перехідний однорідний стан, через утворення, так званого, активованого комплексу. В активованому комплексі старі зв'язки ще не розірвані, але послаблені, нові зв'язки намітилися, але не утворені. У результаті утворюється або нова речовина, або вихідна. Система в перехідному стані має більш високу енергію, ніж у вихідному й кінцевому станах (рис. 4.1).

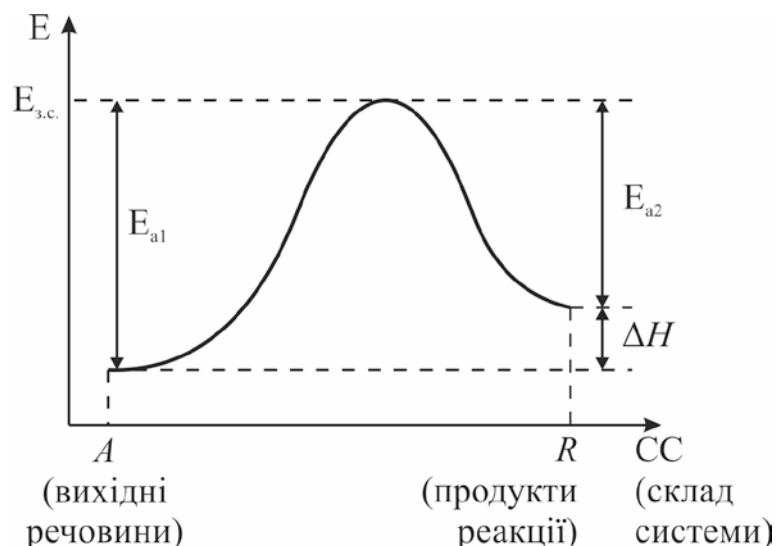


Рис. 4.1. Енергетична діаграма ходу реакції. $E_{з.с.}$ – енергія збудженого стану; E_{a1} – енергія активації прямого переходу; E_{a2} – енергія активації зворотного переходу

Енергія активації (E_a) – енергія необхідна для переходу речовини в стан активованого комплексу, який перетворюється в продукти реакції вже самочинно. Енергія активації дорівнює різниці енергій перехідного й вихідного станів.

Можливість утворення активованого комплексу, а відповідно й хімічної взаємодії, визначається енергією молекул. Зі збільшенням температури зростає й частка молекул здатних до активних зіткнень з утворенням активованого комплексу, тобто відбувається прискорення реакції.

Як відзначалося вище, у ході реакції відбувається розривання зв'язків у вихідних речовинах і утворення нових зв'язків у продуктах реакції. Оскільки утворення зв'язку проходить з виділенням, а його розривання – з поглинанням енергії, то хімічні реакції супроводжуються енергетичними ефектами. Енергія виділяється, якщо зв'язки, які розриваються, у вихідних речовинах менш міцні, ніж зв'язки, які утворюються в продуктах реакції, у протилежному випадку енергія поглинається. Зазвичай енергія виділяється й поглинається у формі теплоти, тобто хімічна форма енергії перетворюється в теплову. Таким чином, хімічні реакції супроводжуються тепловими ефектами.

Тепловий ефект – кількість теплоти, яка виділена або поглинута хімічною системою за перебігання в ній хімічної реакції.

Тепловий ефект позначається символами Q або ΔH ($Q = -\Delta H$). Його значення відповідає різниці між енергіями вихідного й кінцевого станів реакції: $\Delta H = H_{\text{кін.}} - H_{\text{вих.}} = E_{\text{кін.}} - E_{\text{вих.}} = E_{a1} - E_{a2}$.

Реакції, які перебігають із виділенням теплоти, проявляють додатний тепловий ефект ($Q > 0$, $\Delta H < 0$) і називаються екзотермічними (рис. 4.2).

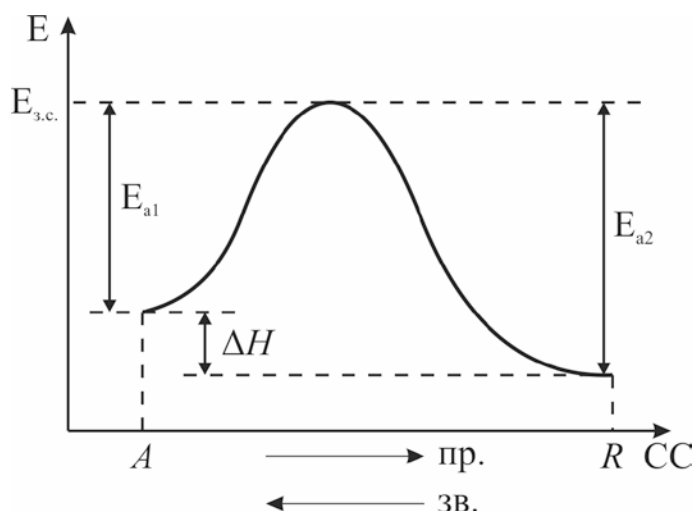


Рис. 4.2. Енергетична діаграма ходу екзотермічної реакції

Реакції, які йдуть із поглинанням теплоти з навколишнього середовища ($Q < 0$, $\Delta H > 0$), тобто з від'ємним тепловим ефектом, є ендотермічними (рис. 4.3).

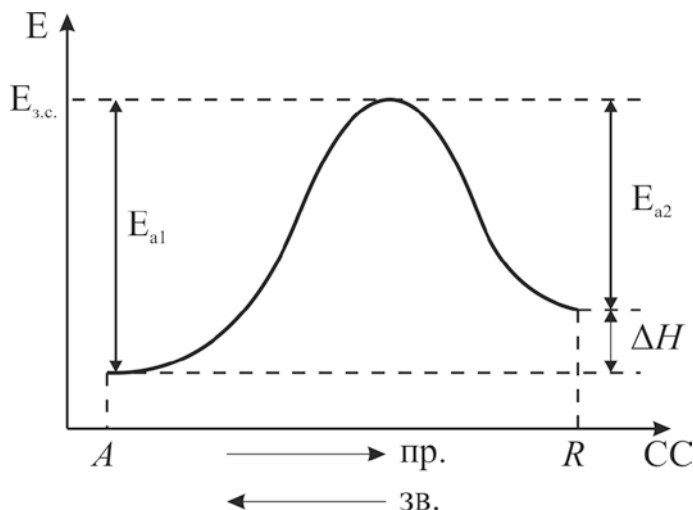


Рис. 4.3. Енергетична діаграма ходу ендотермічної реакції

Це для простих некаталітичних реакцій. Енергетична діаграма складної (двохстадійної) реакції наведена на рис. 4.4.

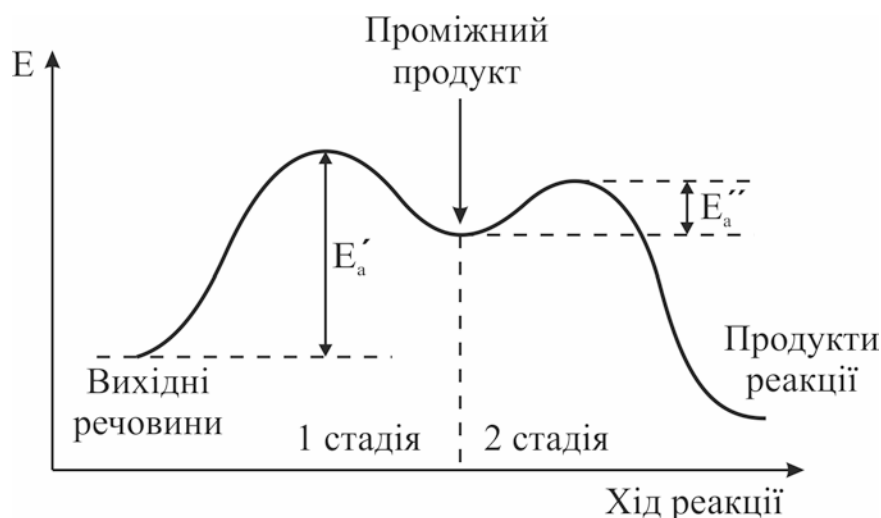


Рис. 4.4. Енергетична діаграма ходу двухстадійної реакції

Загальна швидкість складної хімічної реакції визначається швидкістю її найбільш повільної (лімітувальної) стадії. Наприклад, у наведеній діаграмі (рис. 4.4) лімітувальною є перша стадія з більш високою енергією активації E_a' .

4.1.3. Основи теорії активних зіткнень

Кінетика хімічних перетворень описується за допомогою елементів теорії активних зіткнень, яка визначає, з якою швидкістю утворюється продукт реакції, якщо реагенти можуть дати цей продукт.

Розглянемо просту необоротну хімічну реакцію перетворення сировини A у продукт R : $A \rightarrow R$.

Швидкість хімічної реакції, тобто швидкість утворення продукту, дорівнює швидкості зникнення сировинних матеріалів:

$$r = \frac{d[R]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}.$$

Хімічна реакція є результатом зіткнення взаємодіючих частинок. Шведський фізико-хімік Сванте Арреніус припустив, що взаємодіють лише ті частинки, які мають надлишкову енергію. Арреніус вивів закономірність, за якою швидкість хімічної реакції залежить від температури наступним чином:

$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

де A – множник, який відображає кількість зіткнень реагентів (активних зіткнень), які приводять до хімічної реакції між ними; $\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ визначає енергію частинок, які вступають у реакцію.

$$A = \nu[A] \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right),$$

де ν – частота теплових коливань сировинних частинок, яка визначає частоту зіткнень; $[A]$ – концентрація сировини; $\exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$ визначає ймовірність того, що сировинні частинки при зіткненні взаємодіють одна з одною.

Таким чином, рівняння Арреніуса можна записати як:

$$r = \nu[A] \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (4.1)$$

З формули (4.1) видно, що чим більша концентрація сировинних частинок і чим частіше вони зіштовхуються, тим більша швидкість реакції.

У реакцію вступають не всі частинки системи, а лише ті, які мають деяку надлишкову енергією, порівняно із середньою енергією інших частинок. Арреніус назвав цю надлишкову енергію – енергією активації.

Частинки можуть утворювати продукт тільки за їх певної орієнтації в просторі. Цю орієнтацію задає ентропія перетворення.

Таким чином, для того, щоб відбулася хімічна реакція, молекули реагентів мають:

1. Зіштовхнутися.
2. Мати достатню енергію – енергією активації.
3. Мати сприятливу орієнтацію для якнайшвидшої взаємодії одна з одною.

Рівняння Арреніуса (4.1) можна звести до вигляду:

$$r = r_0[A], \quad (4.2)$$

де $r_0 = v \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = m_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ – константа швидкості хімічної реакції; а $m_0 = v \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$ – предекспоненційний множник.

У випадку реакції типу $A + B \rightarrow R$, рівняння Арреніуса (4.1) має вигляд:

$$r = v[A][B] \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

4.2. Кінетика хімічних перетворень

4.2.1. Кінетика простих необоротних перетворень

Розглянемо реакцію, яка перебігає в гомогенному середовищі за сталого об'єму реакційного простору. Нехай у кожний момент часу концентрації всіх речовин стали по всьому об'єму (швидкість дифузії набагато більша швидкості хімічної реакції). Припустимо також, що умови

досліді дають змогу підтримувати температуру сталою в часі й по всьому об'єму реактора.

Прості необоротні хімічні реакції першого порядку типу $A \rightarrow R$ можуть бути тільки екзотермічними, але тепловий ефект не розглядається. У результаті такої реакції сировина A повністю перетвориться в продукт R . Слід зазначити, що оскільки розглядається хімічне старіння, то, у цьому випадку, R – не цільовий продукт хімічної реакції, а дефект у вихідному матеріалі.

При визначенні часу безвідмовної роботи виробу за будь-якого критерію відмови необхідно знати кінетику хімічних реакцій, тобто закономірності перебігання хімічних реакцій у часі, залежності цих закономірностей від зовнішніх умов, а також механізми хімічних перетворень. Згідно з рівнянням Арреніуса (4.2), швидкість процесу визначається як:

$$r = r_0 [A].$$

У той же час, швидкість утворення продукту дорівнює швидкості зникнення сировинних матеріалів:

$$r = -\frac{d[A]}{dt}. \quad (4.3)$$

Таким чином,

$$r = r_0 [A] = -\frac{d[A]}{dt}.$$

Розділимо змінні й проінтегруємо це рівняння за початкових умов: $[A] = [A]_0$ при $t = 0$. У результаті, отримаємо вираз, який описує змінювання концентрації вихідної речовини у часі (рис. 4.5):

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-r_0 t), \quad (4.4)$$

де $[A]_0$ – вихідна концентрація речовини.

Зміна концентрації дефектів описується аналогічним рівнянням:

$$[R](t) = [A]_0 [1 - \exp(-r_0 t)].$$

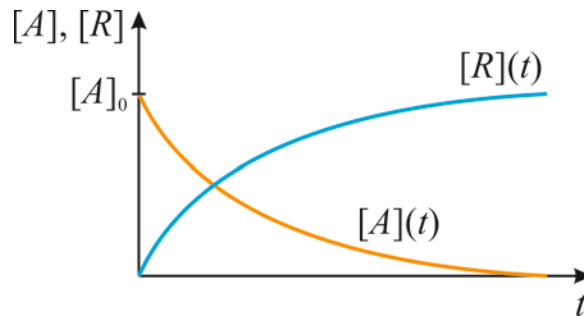


Рис. 4.5. Кінетичні криві простої необоротної хімічної реакції першого порядку

$[A](t) = [A]_{\text{кр}}$ за $t = t_{\text{відм}}$. Отже, підставляючи цей критерій відмови у формулу (4.4) отримаємо:

$$[A]_{\text{кр}} = [A]_0 \exp(-r_0 t_{\text{відм}}). \quad (4.5)$$

Таким чином, з виразу (4.5) можна знайти час безвідмовної роботи:

$$t_{\text{відм}} = \frac{1}{r_0} \ln \frac{[A]_0}{[A]_{\text{кр}}} = \frac{1}{m_0} \ln \frac{[A]_0}{[A]_{\text{кр}}} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right).$$

Аналогічно, можемо записати:

$$t_{\text{відм}} = \frac{1}{m_0} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [R]_{\text{кр}}} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right).$$

Критерій відмови $\left(\ln \frac{[A]_0}{[A]_{\text{кр}}} \right)$ мало впливає на час безвідмовної роботи,

основний вплив чинить константа швидкості хімічної реакції r_0 .

При аналізі відмов, пов'язаних з необоротними хімічними процесами, слід звернути увагу на те, що у будь-якому разі тривалість роботи виробу визначається характером реакції, що перебігає. Зменшення енергії активації хімічного процесу домішками-каталізаторами, які змінюють хід реакції, може суттєво скоротити термін служби виробу. Аналогічно, зі зростанням температури час безвідмовної роботи виробу також зменшується (рис. 4.6).

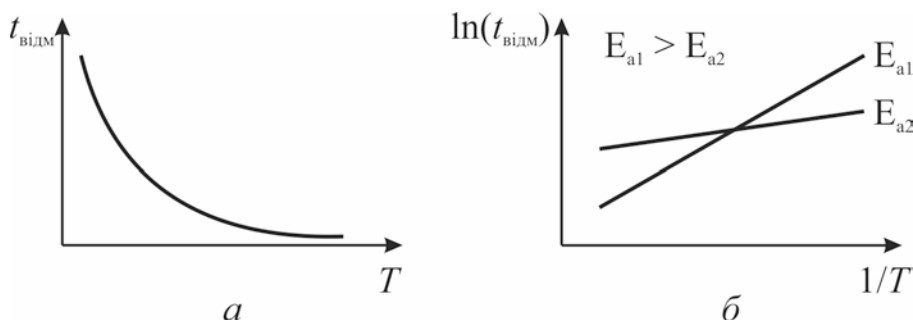


Рис. 4.6. Температурна залежність часу безвідмовної роботи виробу за хімічного механізму старіння при перебіганні простої необоротної хімічної реакції першого порядку

4.2.2. Кінетика складних перетворень

Складними називаються реакції, у ході яких одночасно перебігає кілька простих реакцій, при цьому хоча б одна з вихідних речовин або продуктів простих реакцій є учасником будь-якої іншої простої реакції. Складні реакції поділяють на оборотні, паралельні й послідовні.

Паралельними реакціями $\left(\begin{array}{c} r_1 \\ A \begin{array}{l} \nearrow R \\ \searrow S \end{array} \\ r_2 \end{array} \right)$ називаються одночасно перебігаючі

реакції, у яких бере участь дана вихідна речовина. Основною реакцією серед одночасно перебігаючих реакцій прийнято вважати реакцію утворення бажаного продукту (у нашому випадку реакцію утворення дефекту).

Згідно закону збереження маси, у будь-який момент часу $[A](t) + [R](t) + [S](t) = [A]_0$ (рис. 4.7).

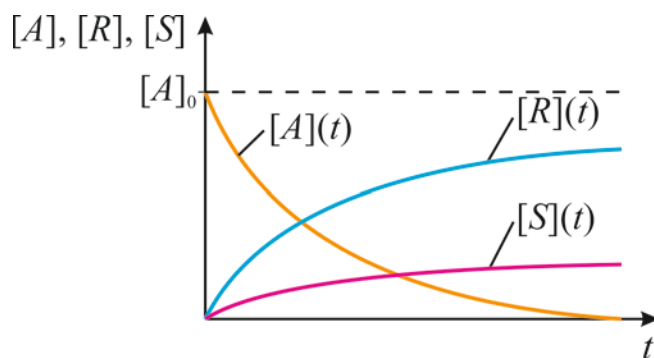


Рис. 4.7. Кінетичні криві паралельної хімічної реакції

Швидкості одночасно перебігаючих реакцій визначаються концентрацією вихідної речовини: $r_1 = r_{01}[A]$, $r_2 = r_{02}[A]$.

Послідовними $\left(\begin{matrix} r_1 & r_2 \\ A \rightarrow S & \rightarrow R \end{matrix} \right)$ є реакції, у яких перетворення вихідних

речовин у продукти реакції відбувається через низку стадій, які відбуваються одна за одною, з утворенням і подальшим витрачанням проміжних речовин.

Так само, як і в попередньому випадку, у будь-який момент часу $[A](t) + [R](t) + [S](t) = [A]_0$ (рис. 4.8).

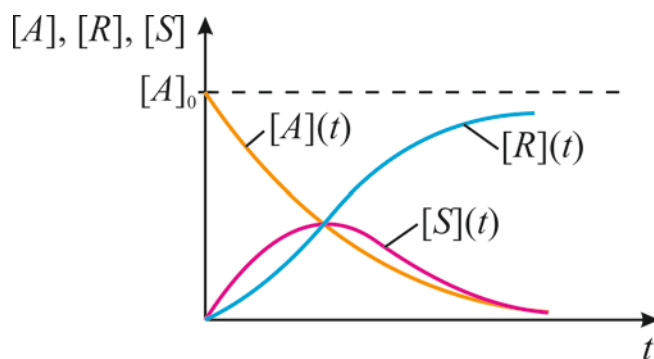


Рис. 4.8. Кінетичні криві послідовної хімічної реакції

Швидкості послідовних реакцій визначаються концентраціями вихідних і проміжних речовин: $r_1 = r_{01}[A]$, $r_2 = r_{02}[S]$. Таким чином, швидкість усієї реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії.

4.2.3. Кінетика оборотних процесів

При вивченні оборотних хімічних процесів необхідно враховувати те, що подібні процеси згодом прямують до рівноважного стану, відповідного до зовнішніх умов. Зміна цих умов приводить до зміщення рівноваги в ту або іншу сторону. У зв'язку з цим, вивченню підлягають оборотні реакції за



У загальному випадку швидкість оборотної реакції визначається співвідношенням швидкостей зникнення сировинного матеріалу й утворення продукту, тобто співвідношенням швидкостей прямого (r_1) і зворотного (r_2) переходів:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} - \frac{d[R]}{dt} = r_1 - r_2 = r_{01}[A] - r_{02}[R], \quad (4.6)$$

де $r_{01} = m_{01} \exp\left(-\frac{E_{a1}}{kT}\right)$ і $r_{02} = m_{02} \exp\left(-\frac{E_{a2}}{kT}\right)$ – константи швидкості прямого і зворотного переходів відповідно, E_{a1} і E_{a2} – енергії активації відповідних реакцій.

З часом ($t \rightarrow \infty$) оборотна реакція має прийти в рівновагу. Реакція закінчиться, тому що швидкості прямого й зворотного переходів стануть рівні між собою ($r_1 = r_2 \Rightarrow r = r_1 - r_2 = 0$). У результаті, сировина A не повністю перетвориться в продукт R .

Швидкість оборотних процесів можна виразити через такі параметри хімічних реакцій як константа рівноваги й ступінь перетворення вихідної речовини.

Константою рівноваги називається відношення констант швидкості прямого й зворотного переходів:

$$K_p = \frac{r_{01}}{r_{02}}. \quad (4.7)$$

У стані рівноваги

$$[A](t) \Big|_{t \rightarrow \infty} = [A]^* \quad \text{та} \quad [R](t) \Big|_{t \rightarrow \infty} = [R]^*,$$

де $[A]^*$ – рівноважна концентрація вихідної речовини; $[R]^*$ – рівноважна концентрація продукту реакції (рис. 4.9).

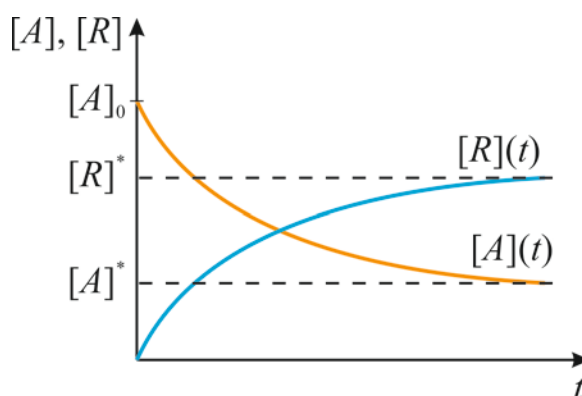


Рис. 4.9. Кінетичні криві оборотної хімічної реакції

Оскільки у стані рівноваги швидкість прямого переходу дорівнює швидкості зворотного переходу, то $r_{01}[A]^* = r_{02}[R]^*$, і константу рівноваги (4.7) можна записати у вигляді:

$$K_p = \frac{r_{01}}{r_{02}} = \frac{[R]^*}{[A]^*}.$$

Ступінь перетворення – кількість прореагувавшего реагенту, віднесена до його вихідної кількості, тобто ступінь перетворення показує, яка частина вихідної сировини перетворилася в продукт:

$$X = \frac{[A]_0 - [A](t)}{[A]_0} = \frac{[R](t)}{[A]_0}. \quad (4.8)$$

З виразу (4.8) випливає, що:

$$[A](t) = [A]_0(1 - X), \text{ а } [R](t) = X[A]_0. \quad (4.9)$$

Підставляючи формули (4.7) і (4.9) у рівняння (4.6), швидкість оборотного процесу можна виразити через константу рівноваги й ступінь перетворення вихідної речовини в наступному вигляді:

$$\begin{aligned} r = r_1 - r_2 &= r_{01}[A] - r_{02}[R] = r_{01}[A] \left(1 - \frac{r_{02}[R]}{r_{01}[A]} \right) = \\ &= r_{01}[A] \left(1 - \frac{1}{K_p} \frac{X[A]_0}{[A]_0(1-X)} \right) = r_{01}[A] \left(1 - \frac{1}{K_p} \frac{X}{1-X} \right). \end{aligned} \quad (4.10)$$

Зіставляючи вирази (4.3) і (4.10), отримаємо:

$$-\frac{d[A]}{dt} = r_{01}[A] \left(1 - \frac{1}{K_p} \frac{X}{1-X} \right). \quad (4.11)$$

Перенесемо координату із точки 0 у точку $[A]^*$ (рис. 4.10), розділимо змінні й проінтегруємо вираз (4.11) за початкових умов $[A] = [A]_0$ при $t = 0$. У результаті, кінетика змінювання вмісту вихідної речовини у виробі для оборотного процесу визначиться як:

$$[A](t) = ([A]_0 - [A]^*) \exp \left[-r_{01} \left(1 - \frac{1}{K_p} \frac{X}{1-X} \right) t \right] + [A]^*. \quad (4.12)$$

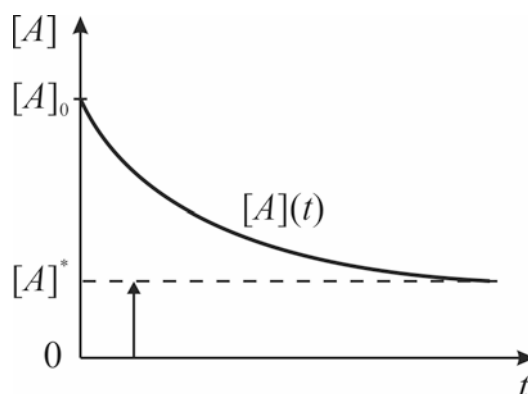


Рис. 4.10. До виведення формули вмісту вихідної речовини у виробі для оборотного хімічного процесу

Підставляючи критерій відмови $[A](t_{\text{відм}}) = [A]_{\text{кр}}$ у рівняння (4.12) отримаємо вираз для тривалості безвідмовної роботи:

$$t_{\text{відм}} = \frac{1}{r_{01} \left(1 - \frac{1}{K_p} \frac{X}{1-X} \right)} \ln \left(\frac{[A]_0 - [A]^*}{[A]_{\text{кр}} - [A]^*} \right).$$

Слід звернути увагу на складний характер змінювання швидкості реакції й терміну служби виробів від температури за перебігання оборотних хімічних процесів, причому ці температурні залежності істотно відрізняються від аналогічних залежностей для необоротних процесів.

Нехай відмова пов'язана з оборотною реакцією, яка перебігає з поглинанням енергії $\Delta H > 0$ (ендотермічний процес) (рис. 4.11).

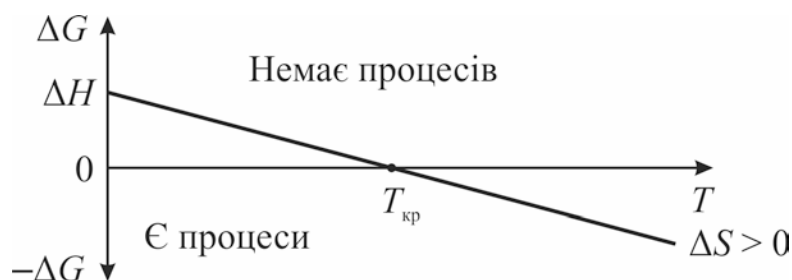


Рис. 4.11. Енергетична діаграма ендотермічного процесу

За низьких температур швидкість зворотного переходу більша, ніж прямого ($r_2 > r_1$), тому ендотермічні процеси при $T < T_{кр}$ неможливі (рис. 4.12). За критичної температури ($T = T_{кр}$) швидкості прямого й зворотного переходів рівні, і швидкість реакції $r = 0$ (стан рівноваги). За високих температур ($T > T_{кр}$) швидкість прямого переходу стає більше, ніж зворотного ($r_1 > r_2$), і перебігає ендотермічний процес з утворенням продукту.

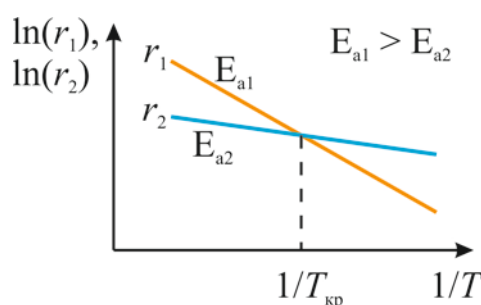


Рис. 4.12. Температурні залежності швидкостей прямого і зворотного переходів за ендотермічної хімічної реакції

Таким чином, підвищення температури приводить до збільшення швидкості оборотного ендотермічного процесу й зменшення часу безвідмовної роботи (рис. 4.13).

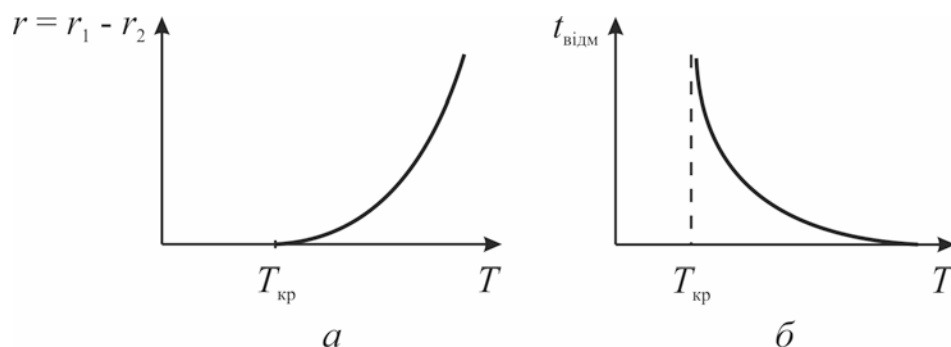


Рис. 4.13. Температурні залежності швидкості оборотної ендотермічної реакції (а) та часу безвідмовної роботи (б)

Нехай відмова пов'язана з оборотною реакцією, яка перебігає з виділенням енергії $\Delta H < 0$ (екзотермічний процес) (рис. 4.14).

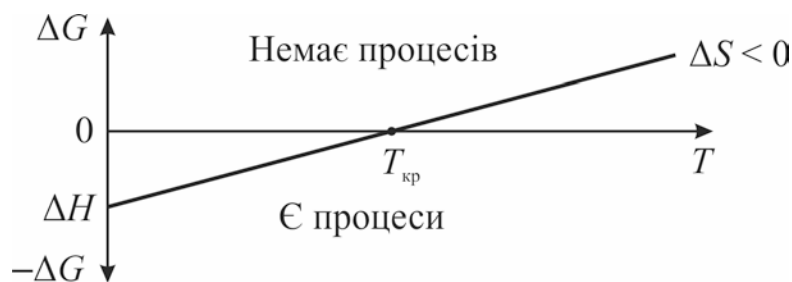


Рис. 4.14. Енергетична діаграма екзотермічного процесу

В області низьких температур швидкість прямого переходу більше, ніж зворотного ($r_1 > r_2$), і процес перебігає з утворенням продукту (рис. 4.15). За критичної температури ($T = T_{кр}$) швидкості прямого й зворотного переходів рівні, і швидкість реакції $r = 0$ (стан рівноваги). За високих температур ($T > T_{кр}$) швидкість прямого переходу стає менше, ніж зворотного ($r_1 < r_2$), і екзотермічний процес припиняється.

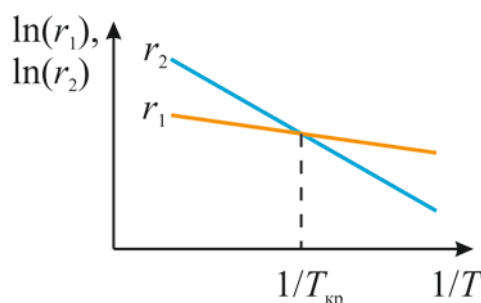


Рис. 4.15. Температурні залежності швидкостей прямого і зворотного переходів за екзотермічної хімічної реакції

Криву температурної залежності швидкості оборотної екзотермічної реакції можна умовно розділити на три ділянки (рис. 4.16, а). На першій ділянці швидкість реакції визначається швидкістю прямого переходу. На другій ділянці зростання швидкості реакції уповільнюється, оскільки швидкість прямого переходу зменшується, а зворотного – збільшується, тобто зростає вплив зворотного переходу. На третій ділянці швидкість прямого переходу усе ще більше зворотного, але вплив зворотного переходу настільки великий, що швидкість реакції починає зменшуватися й стає рівною нулю за критичної температури.

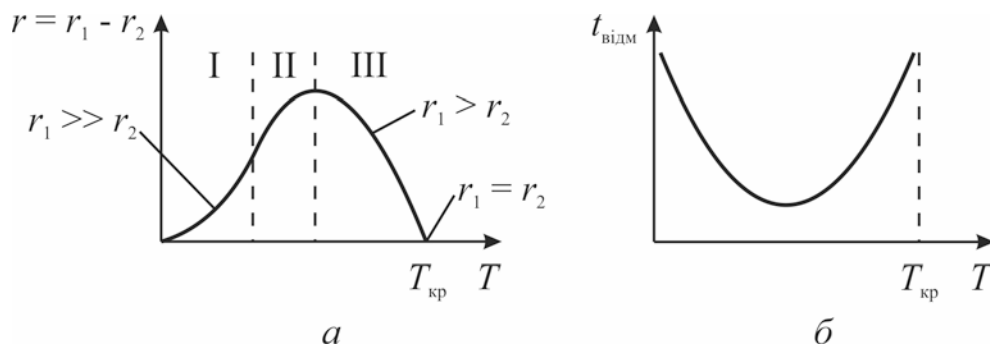


Рис. 4.16. Температурні залежності швидкості оборотної екзотермічної реакції (а) та часу безвідмовної роботи (б)

За екзотермічних процесів збільшення температури спочатку приводить до зниження терміну служби виробу за рахунок збільшення швидкості утворення дефектів, а потім до його збільшення за рахунок розпаду цих дефектів (рис. 4.16, б).

4.2.4. Кінетика каталітичних процесів

Існує великий клас реакцій, в активний комплекс яких входять речовини, які істотно впливають на швидкість перебігання реакції. Причому ці речовини можуть вступати в проміжні хімічні реакції з реагуючими речовинами. Однак після кожної проміжної стадії їх хімічний склад повністю відновлюється, отже, наприкінці реакції стан і кількість цих речовин залишаються незмінними. Такі речовини називаються каталізаторами. Інакше кажучи, каталізатор – це хімічна речовина, яка прискорює реакцію, але не входить до складу продуктів реакції. Кількість каталізатора, на відміну від реагентів, після реакції не змінюється. Каталізатор реагує з вихідною речовиною, отримана проміжна сполука зазнає перетворення і наприкінці розщеплюється на продукт і каталізатор. Потім каталізатор знову реагує з вихідною речовиною, і цей каталітичний цикл багаторазово повторюється.

Явище, яке полягає в тому, що наявність у системі якої-небудь речовини викликає або прискорює перебігання хімічної реакції, причому стан і кількість цієї речовини наприкінці реакції залишаються незмінними,

називається каталізом. Якщо наявність каталізатора збільшує швидкість реакції, то такий каталіз буде називатися додатним, якщо зменшує – від’ємним.

Для прискорення хімічної реакції необхідно підбирати такі каталізатори, які утворюють активований комплекс з $E_{ак} < E_{a1}$ (рис. 4.17), при цьому процес починається за меншої енергії збудження системи. Утворюваний активований комплекс сировина–каталізатор – нестійка речовина, оскільки частинки цього комплексу заряджені. Отже вони достатньо швидко переходять у нейтральний стан – відбувається розпад активованого комплексу, що приводить до утворення кінцевого продукту.

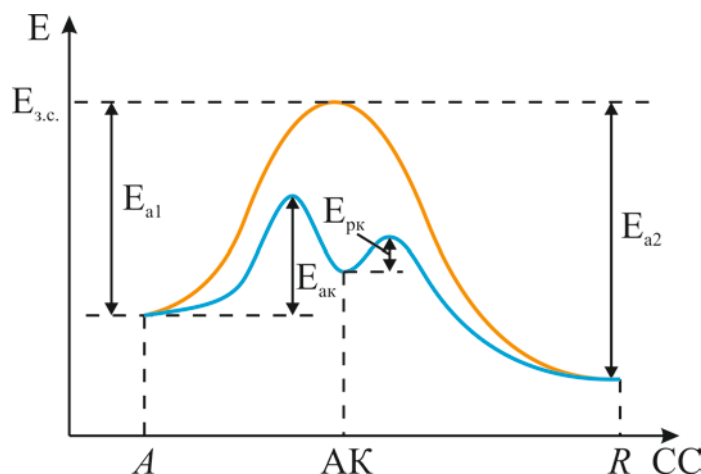


Рис. 4.17. Енергетична діаграма ходу додатної каталітичної реакції: АК – активований комплекс; $E_{ак}$ – енергія активації каталітичного процесу (енергія, необхідна для утворення активованого комплексу); $E_{рк}$ – енергія розпадання активованого комплексу

Для уповільнення хімічної реакції необхідно підбирати такі каталізатори, які утворюють активований комплекс з $E_{рк} \gg E_{ак}$ (рис. 4.18). У цьому випадку розпадання активованого комплексу буде утруднено, і сповільниться (припиниться) утворення кінцевого продукту. Речовини, які сповільнюють перебігання хімічних реакцій (аж до повного їх припинення) називаються інгібіторами.

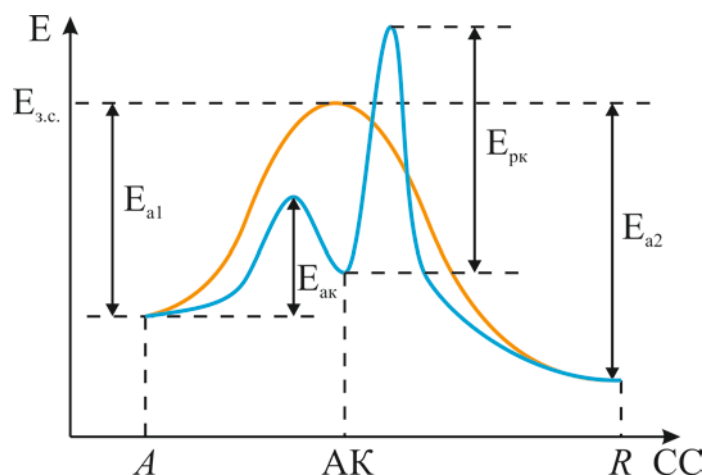


Рис. 4.18. Енергетична діаграма ходу від'ємної каталітичної реакції

Для простого некаталітичного процесу ($A \rightarrow R$) рівняння Арреніуса має вигляд (4.1):

$$r = v[A] \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

а для каталітичного $\left(A \xrightarrow{k} R\right)$:

$$r_k = v[A] \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_{ak}}{kT}\right),$$

де r_k – швидкість каталітичної реакції.

Внаслідок незмінності хімічного стану каталізаторів вони не є джерелами вільної енергії, а тому на положення рівноваги реакції не впливають: вони лише прискорюють або сповільнюють наближення системи до рівноваги. Прискорення реакції пов'язане з тим, що за наявності даного каталізатора знижується енергія активації, а зниження енергії активації збільшує частку зіткнень молекул, які приводять до реакції, і, отже, сприяє збільшенню швидкості.

Залежно від того, яким чином створюється активований комплекс, розрізняють два типи каталізу: кислотно-лужний і окисно-відновний.

У кислотно-лужному каталізі активований комплекс виникає за протонної взаємодії сировини з каталізатором. При цьому кислотою вважається речовина, здатна віддавати протон, а лугом – речовина здатна його приєднувати. Як каталізатори у цьому виді каталізу використовуються кислоти й (або) луги. За протонної взаємодії відбувається утворення вільних іонів, які і являють собою активований комплекс.

Окисно-відновний каталіз – прискорення швидкості окисно-відновних реакцій шляхом додавання каталізаторів, які змінюють свій ступінь окиснення за поперемінної взаємодії з реагентами. Найбільш поширеним є окисно-відновний каталіз речовинами, ступінь окиснення яких змінюється на одиницю, тобто відбувається одноелектронне перенесення. Отже, окисно-відновний каталіз спостерігається заи електронно-діркової взаємодії сировини з каталізатором, що можливо, якщо каталізатор – напівпровідник.

4.2.5. Кінетика гетерогенних перетворень

При вивченні хімічних перетворень, здатних привести до відмов виробів, необхідно враховувати, що більшість із них є гетерогенними процесами, тобто перебігають у різних фазах. Між реагентами завжди існує межа поділу фаз і саме на ній можливі реакції. Такі процеси складаються з трьох обов'язкових стадій: 1) підведення сировини до зони реакції; 2) фізико-хімічні перетворення; 3) відведення продукту із зони реакції. При цьому швидкість гетерогенного процесу визначається найповільнішою з послідовних стадій.

Для описування кінетики процесу старіння й визначення часу роботи виробу необхідно вміти визначати, у якій області перебігає гетерогенна реакція. Залежно від лімітувальної (найповільнішої) стадії гетерогенний процес може перебігати:

1. У кінетичній області – якщо найповільнішою стадією є фізико-хімічне перетворення, тобто, якщо швидкість хімічної реакції набагато менше швидкості дифузійного масоперенесення. У цьому випадку процес старіння описується кінетикою хімічної реакції.

2. У першій дифузійній області – якщо найповільнішою стадією є підведення сировини до зони реакції. Процес старіння підпорядковується законам фізичного масоперенесення.

3. У другій дифузійній області – якщо найповільнішою стадією є відведення продукту із зони реакції. У цьому випадку гетерогенний процес також підпорядковується законам фізичного масоперенесення.

4. У перехідній області – якщо швидкості всіх стадій однакові.

Кінетика гетерогенного процесу типу $\Gamma_1 + T \rightarrow \Gamma_2$

Розглянемо процес, у якому реагенти перебувають у газоподібному (Γ_1) і твердому (Т) станах, а продукт реакції – тільки у газоподібному (Γ_2) (рис. 4.19).

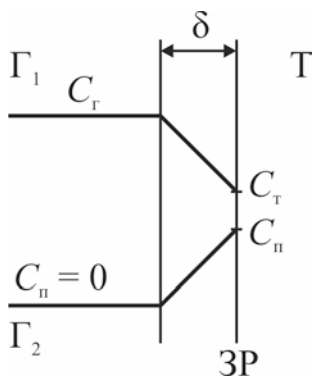


Рис. 4.19. До пояснення кінетики гетерогенного процесу типу $\Gamma_1 + T \rightarrow \Gamma_2$: C_Γ – концентрація газу Γ_1 у потоці; C_Γ – концентрація газу Γ_1 у поверхні твердого тіла (Т); C_Π – концентрація продукту реакції; ЗР – зона реакції; δ – товщина примежового шару (газової плівки)

Примежовий шар (шар тертя) – тонкий шар на поверхні обтіканого твердого тіла, у якому проявляється ефект в'язкості². У цій області рухливі частинки газу стають нерухомими. На формування течії в примежовому шарі в основному впливають в'язкість, теплопровідність і дифузійна здатність

² В'язкість (внутрішнє тертя) – одне з явищ перенесення, властивість текучих тіл (рідин і газів) чинити опір переміщенню однієї їх частини відносно іншої.

газу. Оскільки товщина примежового шару визначається потоком газоподібної фази (чим більший потік, тим менша товщина), то можна вважати, що за заданих умов проведення процесу $\delta = \text{const}$.

У даному гетерогенному процесі стадія підведення сировини до зони реакції складається з двох етапів:

1. Дифузія газоподібного реагенту з основної маси газового потоку до твердого тіла.
2. Проникнення газоподібного реагенту крізь примежовий шар газу до поверхні твердого тіла.

Стадія відведення газоподібного продукту із зони реакції здійснюється у зворотному порядку.

Згідно із законом Генрі, концентрація сировини визначається тиском газу: $C_T = kp$, де p – парціальний тиск газу Γ_1 ³; k – коефіцієнт Генрі. Оскільки тиск сталий ($p = \text{const}$), то й концентрація газу Γ_1 у загальному потоці також є сталою величиною ($C_T = \text{const}$).

За рахунок хімічної взаємодії сировинних матеріалів концентрація газу Γ_1 біля поверхні твердого тіла менша, ніж концентрація цього газу в потоці ($C_T < C_\Gamma$).

Також вважаємо, що навколишнє середовище нескінченно поглинає продукт, тобто за межами примежового шару $C_\Pi = 0$. Через великий градієнт концентрації продукту реакції швидкість відведення цього продукту нескінченно велика ($r_{\text{вп}} \rightarrow \infty$). Отже, стадія відведення продукту реакції не може бути лімітувальною, і в подальшому її не враховуємо.

Кожна стадія гетерогенного процесу має свою швидкість перебігання. Але, оскільки швидкість усього гетерогенного процесу визначається швидкістю найповільнішої стадії, то, розглядаючи цей процес у цілому, можна вважати, що швидкості всіх стадій однакові ($r_{\text{гп}} = r_{\text{пс}} = r_x$).

³ Парціальний тиск газу – тиск окремо взятого компонента газової суміші; загальний тиск газової суміші є сумою парціальних тисків її компонентів.

Згідно з рівнянням Арреніуса (4.2), швидкість хімічної реакції визначається виразом:

$$r_x = r_0 C_T = m_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) C_T. \quad (4.13)$$

Швидкість підведення сировини описується першим законом Фіка:

$$r_{\text{пс}} = D_{\Gamma} \frac{C_{\Gamma} - C_T}{\delta} = \beta_{\Gamma} (C_{\Gamma} - C_T), \quad (4.14)$$

де D_{Γ} – коефіцієнт дифузії газу в газовій фазі; $\beta_{\Gamma} = \frac{D_{\Gamma}}{\delta}$ – стала газоперенесення.

Оскільки тиск газу Γ_1 ми можемо встановити на певному рівні, то нам відома його концентрація в потоці (C_{Γ}). Необхідно визначити концентрацію газу біля поверхні твердого тіла (C_T).

Як вже було відзначено вище, швидкість хімічного перетворення дорівнює швидкості підведення сировини ($r_x = r_{\text{пс}}$). Отже, з виразів (4.13) та (4.14) отримаємо:

$$r_0 C_T = \beta_{\Gamma} (C_{\Gamma} - C_T).$$

Звідси виразимо C_T :

$$C_T = \frac{\beta_{\Gamma} C_{\Gamma}}{r_0 + \beta_{\Gamma}} = \frac{C_{\Gamma}}{\frac{r_0}{\beta_{\Gamma}} + 1}.$$

Таким чином, швидкість гетерогенного процесу визначається як:

$$r_{\text{п}} = r_0 C_T = \frac{C_{\Gamma}}{\frac{1}{\beta_{\Gamma}} + \frac{1}{r_0}}. \quad (4.15)$$

Визначимо швидкість гетерогенного процесу в різних областях перебігання:

1. Вважаємо, що область перебігання гетерогенного процесу кінетична. У кінетичній області константа швидкості хімічної реакції набагато менша сталої газоперенесення ($r_0 \ll \beta_r$). Тобто, $\frac{1}{r_0} \gg \frac{1}{\beta_r}$. Отже з виразу (4.15)

отримуємо: $r_{\text{гп}} = r_0 C_r$.

2. Нехай гетерогенний процес перебігає в дифузійній області. Тоді, $r_0 \gg \beta_r$ і

$\frac{1}{r_0} \ll \frac{1}{\beta_r}$. У цьому випадку $r_{\text{гп}} = \beta_r C_r$.

3. Якщо ж область перебігання гетерогенного процесу перехідна, у якій

$r_0 \approx \beta_r$, то $r_{\text{гп}} = \frac{r_0 \beta_r C_r}{r_0 + \beta_r}$.

У кожній з областей за заданих умов швидкість перебігання гетерогенного процесу стала: $r_{\text{гп(КО)}} = \text{const}_1$, $r_{\text{гп(ДО)}} = \text{const}_2$, $r_{\text{гп(ПО)}} = \text{const}_3$. Відмінність полягає у величині цих швидкостей: $\text{const}_1 \neq \text{const}_2 \neq \text{const}_3$.

Кінетика гетерогенного процесу типу $\Gamma + T_1 \rightarrow T_2$

Розглянемо процес, у якому реагенти перебувають у газоподібному (Γ) і твердому станах (T_1), а продукт реакції – тільки у твердому (T_2) (рис. 4.20).

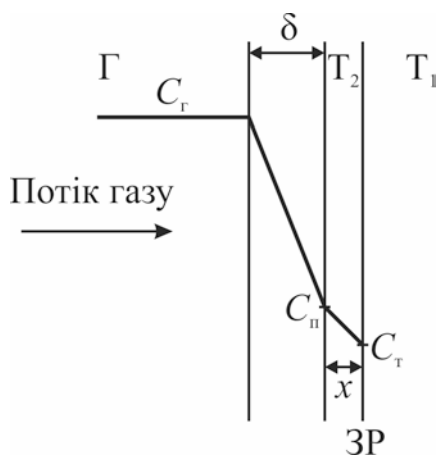


Рис. 4.20. До пояснення кінетики гетерогенного процесу типу $\Gamma + T_1 \rightarrow T_2$: C_r – концентрація газу в потоці; C_r – концентрація газу біля поверхні твердого тіла T_1 ; C_p – концентрація газу біля поверхні твердого тіла T_2 , тобто біля межі шару продукту реакції; ЗР – зона реакції; δ – товщина примежового шару; x – товщина шару продукту реакції

У міру збільшення товщини шару продукту (x) примежовий шар зміщується вліво. Його товщина залишається майже сталою, оскільки вона визначається потоком газової фази. Якщо потік малий, то товщина примежового шару значна й навпаки.

На відміну від попереднього випадку, у даному гетерогенному процесі стадія підведення сировини до зони реакції складається не з двох, а з трьох етапів:

1. Дифузія газоподібного реагенту з основної маси газового потоку до твердого тіла.

2. Проникнення газоподібного реагенту крізь примежовий шар газу до поверхні твердого тіла T_2 .

3. Дифузія газу крізь уже існуючий шар продукту реакції (T_2) до поверхні реагенту T_1 .

На початку процесу, коли ще немає шару продукту реакції ($x = 0$), третя стадія відсутня, тобто газ крізь примежовий шар дифундує одразу до поверхні твердого реагенту T_1 . Однак, як тільки з'явиться шар T_2 ($x > 0$), підведення сировини стає трьохетапним.

У разі перебігання такого процесу навколишнє середовище не поглинає продукт, тобто швидкість відведення продукту не нескінченна:

$$r_{\text{вп}} = \frac{dx}{dt}. \quad (4.16)$$

Швидкість хімічної реакції, згідно рівняння Арреніуса:

$$r_x = r_0 C_T, \quad (4.17)$$

швидкість підведення газоподібної сировини крізь примежовий шар:

$$r_{\text{пс(г)}} = \beta_{\text{г}} (C_{\text{г}} - C_{\text{п}}), \quad (4.18)$$

а швидкість підведення газу крізь вже існуючий шар продукту реакції:

$$r_{\text{пс(п)}} = D_{\text{п}} \frac{C_{\text{п}} - C_{\text{т}}}{x}, \quad (4.19)$$

де $D_{\text{п}}$ – коефіцієнт дифузії газу крізь зростаючий шар матеріалу продукту реакції.

Як і у попередньому випадку, вважаємо, що швидкості всіх стадій однакові: $r_{\text{гп}} = r_{\text{пс}} = r_{\text{х}} = r_{\text{оп}}$. Отже, з рівнянь (4.16) – (4.19) маємо:

$$r_{\text{гп}} = \frac{dx}{dt} = r_0 C_{\text{т}} = \beta_{\text{г}} (C_{\text{г}} - C_{\text{п}}) = \frac{D_{\text{п}}}{x} (C_{\text{п}} - C_{\text{т}}). \quad (4.20)$$

Концентрація газу в потоці ($C_{\text{г}}$) нам відома. Необхідно визначити концентрацію газу біля поверхні твердого тіла T_1 ($C_{\text{т}}$) і концентрацію газу біля межі шару продукту реакції ($C_{\text{п}}$). Для цього розв'яжемо систему рівнянь, яку отримаємо з виразу (4.20):

$$\begin{cases} r_0 C_{\text{т}} = \beta_{\text{г}} (C_{\text{г}} - C_{\text{п}}); \\ \beta_{\text{г}} (C_{\text{г}} - C_{\text{п}}) = \frac{D_{\text{п}}}{x} (C_{\text{п}} - C_{\text{т}}). \end{cases}$$

Результати розв'язування:

$$C_{\text{п}} = C_{\text{г}} \frac{\frac{x}{D_{\text{п}}} + \frac{1}{r_0}}{\frac{x}{D_{\text{п}}} + \frac{1}{r_0} + \frac{1}{\beta_{\text{г}}}}, \quad C_{\text{т}} = C_{\text{г}} \frac{\frac{1}{r_0}}{\frac{x}{D_{\text{п}}} + \frac{1}{r_0} + \frac{1}{\beta_{\text{г}}}}.$$

Таким чином, формула для визначення швидкості гетерогенного процесу має вигляд:

$$r_{\text{гп}} = \frac{dx}{dt} = r_0 C_{\text{г}} = \frac{C_{\text{г}}}{\frac{x}{D_{\text{п}}} + \frac{1}{r_0} + \frac{1}{\beta_{\text{г}}}}. \quad (4.21)$$

Визначимо швидкість гетерогенного процесу в різних областях перебігання:

1. Якщо область перебігання гетерогенного процесу кінетична (КО), то

$r_0 \ll \beta_{\text{г}}$ й $r_0 \ll \frac{D_{\text{п}}}{x}$. Отже з виразу (4.21) отримуємо:

$$r_{\text{гп}} = \frac{dx}{dt} = r_0 C_{\text{г}} = \text{const}_1. \text{ Звідси: } x(t) = r_0 C_{\text{г}} t = \text{const}_1 \cdot t.$$

2. Якщо гетерогенний процес перебігає в дифузійній області й лімітується

підведенням газу крізь примежовий шар (ДО(г)), то $\beta_{\text{г}} \ll r_0$ й $\beta_{\text{г}} \ll \frac{D_{\text{п}}}{x}$.

Отже: $r_{\text{гп}} = \frac{dx}{dt} = \beta_{\text{г}} C_{\text{г}} = \text{const}_2$. Звідси: $x(t) = \beta_{\text{г}} C_{\text{г}} t = \text{const}_2 \cdot t$.

3. Якщо гетерогенний процес перебігає в дифузійній області й лімітується

підведенням газу крізь вже існуючий шар продукту реакції (ДО(т)), то $\frac{D_{\text{п}}}{x} \ll r_0$ й $\frac{D_{\text{п}}}{x} \ll \beta_{\text{г}}$. Отже: $r_{\text{гп}} = \frac{dx}{dt} = \frac{D_{\text{п}}}{x} C_{\text{г}}$. Тобто, зі збільшенням

товщини шару продукту реакції швидкість гетерогенного процесу зменшується. Розділимо змінні: $x dx = D_{\text{п}} C_{\text{г}} dt$ та проінтегруємо цей вираз:

$$\int_0^x x dx = \int_0^t D_{\text{п}} C_{\text{г}} dt. \text{ У результаті одержимо: } x = \sqrt{2 D_{\text{п}} C_{\text{г}} t} = \text{const}_3 \cdot \sqrt{t}, \text{ де}$$

$\text{const}_3 = \sqrt{2 D_{\text{п}} C_{\text{г}}}$. Однак, слід враховувати, що за малих значень x , тобто за малої товщини шару продукту реакції, дифузійна швидкість є значною, і гетерогенний процес буде перебігати не в області ДО(т), а в КО або ДО(г) (рис. 4.21).

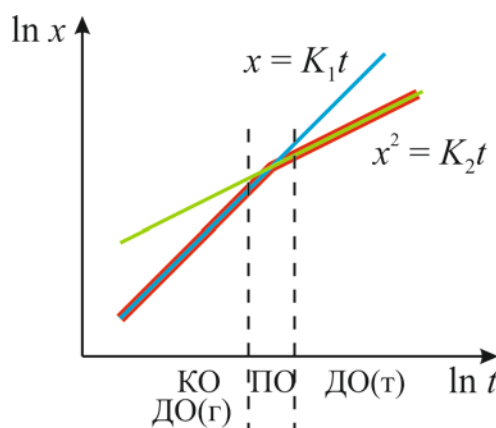


Рис. 4.21. Кінетика гетерогенного процесу $\Gamma + T_1 \rightarrow T_2$: K_1 і K_2 – константи

Потрібно відзначити, що мінливі зовнішні умови можуть викликати змінювання області перебігання гетерогенного процесу. Це утруднює аналіз старіння систем з гетерогенними процесами за умови широкої варіації зовнішніх умов.

І. Вплив температури на область перебігання гетерогенного процесу

Один і той самий гетерогенний процес може перебігати в різних областях за різних температур (рис. 4.22). Це пов'язано з різним характером залежності константи швидкості хімічної реакції й коефіцієнта дифузії від температури.

У випадку, коли сировина й продукт являють собою тверде тіло (рис. 4.22, а), за малих температур швидкість хімічного перетворення речовини менша, ніж швидкість дифузії (підведення сировини або відведення продукту реакції), тому хімічне перетворення є лімітувальною стадією. Отже, гетерогенний процес перебігає у кінетичній області (КО). Зі зростанням температури швидкість хімічного перетворення зростає значно швидше, ніж швидкість дифузії, і лімітувальною стадією стає підведення сировини або відведення продукту реакції.

Аналогічно пояснюється кінетична крива для випадку, коли сировина являє собою газ і тверде тіло, а продукт – тверде тіло (рис. 4.22, б).

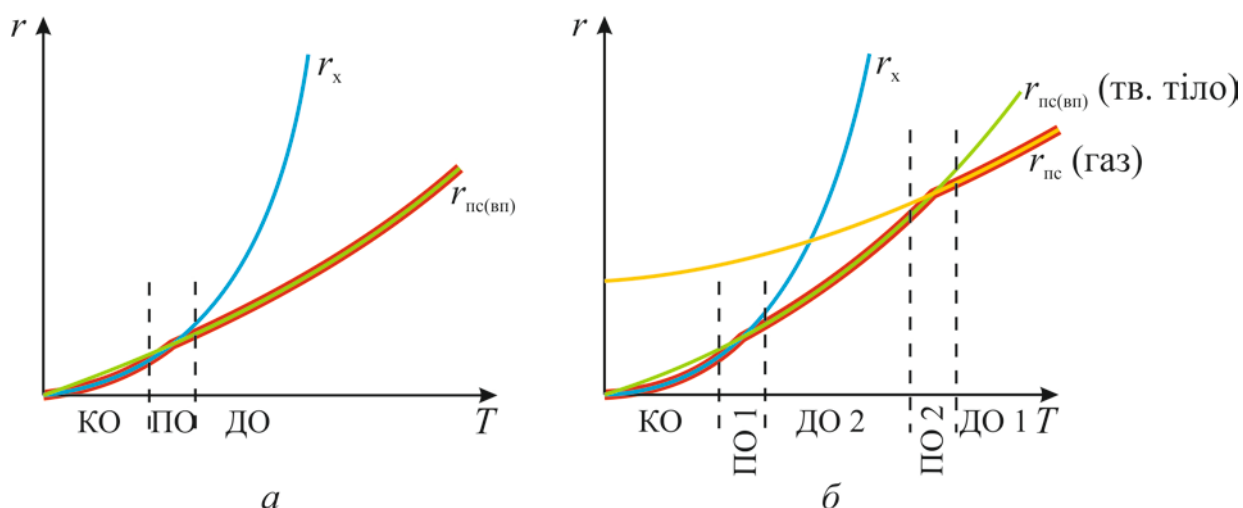


Рис. 4.22. Температурні залежності швидкості гетерогенного процесу з урахуванням фази реагентів і продукту реакції: *a* – випадок, коли сировина й продукт являють собою тверде тіло; *б* – сировина – газ і тверде тіло, а продукт – тверде тіло. Червоною лінією виділена кінетика гетерогенного процесу

II. Вплив потоку реагентів на область перебігання гетерогенного процесу

Нехай сировина й продукт перебувають в одному фазовому стані (процес типу $\Gamma_1 + T \rightarrow \Gamma_2$). У цьому випадку залежність швидкості гетерогенного процесу від величини потоку газу має вигляд, представлений на рис. 4.23.

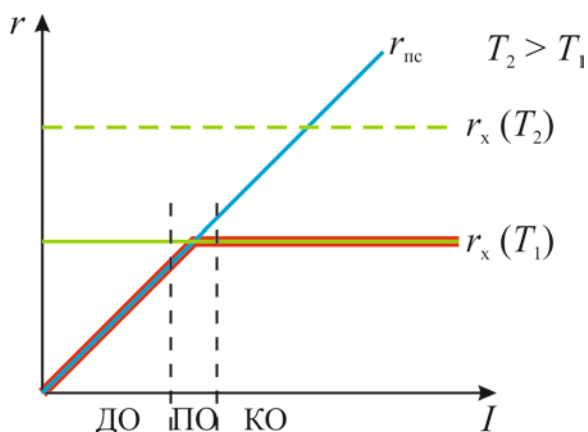


Рис. 4.23. Залежність швидкості гетерогенного процесу від величини потоку газу. Червоною лінією виділена кінетика гетерогенного процесу

Перехід з дифузійної області в кінетичну відповідає моменту, коли потік газу настільки великий, що не встигає відбуватися хімічна реакція

(відбувається нагромадження сировини в зоні реакції), і фізико-хімічне перетворення стає лімітувальною стадією. Чим вища температура, тим більша швидкість фізико-хімічного перетворення, і перехідна область (момент переходу з дифузійної в кінетичну) зміщується вправо, тобто розширюється дифузійна область.

III. Вплив тривалості гетерогенного процесу на область його перебігання

Розглянемо вплив тривалості гетерогенного процесу на область його перебігання на прикладі окиснення металу. Ця реакція являє собою гетерогенний процес типу $\Gamma + T_1 \rightarrow T_2$. Взаємодія газу (Γ) з металом (T_1) відбувається на поверхні металу, продукт – оксид металу (T_2) – розділяє газ і тверде тіло T_1 (рис. 4.24).

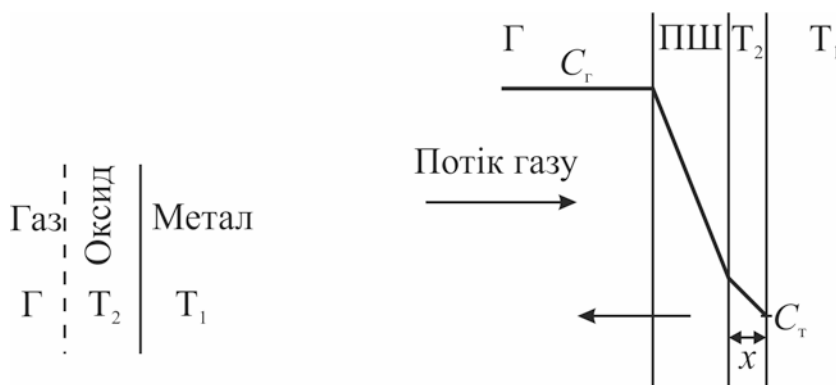


Рис. 4.24. Просторовий розподіл шарів реагентів за гетерогенного процесу типу $\Gamma + T_1 \rightarrow T_2$: ПШ – примежовий шар; x – товщина шару оксиду металу. Червоною лінією виділена кінетика гетерогенного процесу

Якщо швидкість підведення газоподібної сировини більше швидкості фізико-хімічного перетворення (рис. 4.25, а), то на початковому етапі процес буде проходити в кінетичній області (КО). Якщо ж навпаки (рис. 4.25, б) – у дифузійній (ДО(Γ)). Швидкість дифузії газу крізь вже існуючий шар оксиду:

$$r \sim D \frac{\Delta C}{x}.$$

Із часом товщина оксиду збільшується, і, отже, швидкість

перенесення речовини крізь шар продукту реакції зменшується. Таким

чином, стадія підведення сировини крізь тверде тіло стає лімітувальною стадією гетерогенного процесу.

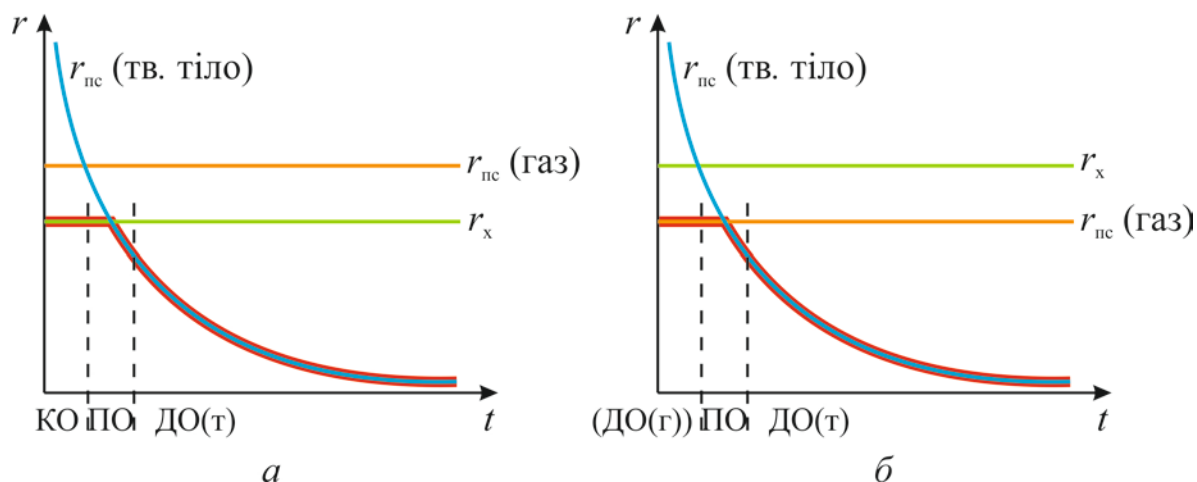


Рис. 4.25. Залежність швидкості гетерогенного процесу від часу його перебігання.

Червоною лінією виділена кінетика гетерогенного процесу

4.3. Електрохімічна корозія

Корозія – це мимовільне руйнування металів у результаті хімічної або фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем. У загальному випадку це руйнування будь-якого матеріалу – металу, кераміки, деревини або полімеру. Найчастіше при корозії метал окиснюється з утворенням іонів металу, які за подальших перетворень дають різні продукти корозії. Причиною корозії є термодинамічна нестійкість матеріалів до впливу речовин, які перебувають у контактуючому з ними середовищі. Приклад – киснева корозія заліза у воді: $4\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$. Гідратований оксид заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і є тим, що називають іржею.

Корозійні процеси вирізняються широким поширенням і різноманітністю умов і середовищ, у яких вони перебігають. Тому поки немає єдиної й всеосяжної класифікації видів корозії. Корозію класифікують за типом агресивних середовищ, у яких перебігає процес руйнування, за умовами перебігання корозійного процесу, за характером руйнування.

Головна класифікація проводиться за механізмом перебігання процесу. Розрізняють два види: хімічну корозію й електрохімічну корозію.

Хімічна корозія – це взаємодія поверхні металу із корозійно-активним середовищем, яка не супроводжується виникненням електрохімічних процесів на межі фаз. У цьому випадку взаємодії процеси окиснення металу й відновлення окисного компонента корозійного середовища перебігають в одному акті.

Електрохімічна корозія виникає при контакті металу з навколишнім електролітично провідним середовищем. При цьому відновлення окисного компонента корозійного середовища відбувається не одночасно з іонізацією атомів металу, і від електродного потенціалу металу залежать їх швидкості. Першопричиною електрохімічної корозії є термодинамічна нестійкість металів у навколишніх середовищах. Для виникнення електрохімічної корозії завжди потрібна наявність електроліту, з яким стикаються електроди. Електроліти – провідники другого роду, речовини, які в розчині (або розплаві) складаються повністю або частково з іонів, і внаслідок цього мають іонну провідність, однак сама речовина електричний струм не проводить. Прикладами електролітів можуть бути розчини кислот, солей і лугів, у тому числі конденсат, дощова вода тощо. Якщо у воді розчинені іони солей, кислот тощо, то її електропровідність підвищується, і швидкість процесу збільшується. Під електродами у цьому випадку розуміють різні елементи структури матеріалу або два різні дотичні матеріали з різними окисно-відновними потенціалами.

Електрохімічна корозія – найбільш типова причина руйнування металевих конструкцій у вологому середовищі. Конденсація, адсорбція або абсорбція вологи виробом приводить до створення необхідних умов для перебігання на поверхні металевих елементів виробу електрохімічних процесів.

Слід зазначити, що електрохімічні процеси відносять до оборотних реакцій: $Me \rightleftharpoons Me^{+} + e^{-}$, тому з погляду термодинамічної стійкості,

ненадійними потрібно вважати ті системи, у яких на поверхні металу перебігають нерівноважні реакції. Виходячи із цього, слід вважати, що за рівних швидкостей окиснення й відновлення металу він не руйнується й система зберігає роботоздатність протягом заданого часу. Подібна ситуація виникає у випадку, коли метал і електроліт (вода) обмінюються іонами однієї природи, при цьому потоки іонів, спрямованих від межі поділу метал–електроліт і до неї, будуть рівні між собою $\vec{i}_{\text{Me}} = \vec{i}_{\text{Me}}$ (рис. 4.26) й визначають величину обмінного струму $i_{\text{обм}}$.

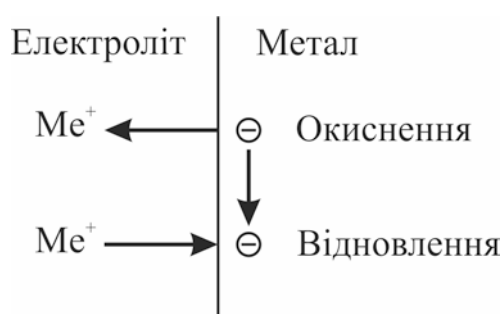


Рис. 4.26. Окиснення й відновлення металу на межі поділу метал–електроліт

За рахунок обмінного струму між електролітом і металом виникає різниця потенціалів, величина якої залежить від природи електродного процесу. Для рівноважного процесу значення електродного потенціалу однозначно визначається рівнянням Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^+}, \quad (4.22)$$

де ε^0 – стандартний електродний потенціал металу (значення електродного потенціалу, виміряне в стандартних умовах щодо обраного електрода порівняння, тобто потенціал, який дорівнює потенціалу електрода за активності іона металу рівної 1 моль/л); R – універсальна газова стала $\left(R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$; T – абсолютна температура; n – кількість електронів, які

беруть участь у реакції, тобто заряд іона; F – число Фарадея $\left(F = 96485,34 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \right)$, a_{Me^+} – термодинамічна активність частинок (у цьому випадку іонів металу), які беруть участь в електродній реакції.

Активність компонентів розчину – ефективна концентрація компонентів з урахуванням різних взаємодій між ними в розчині. Відношення активності до загальної концентрації речовини в розчині називається коефіцієнтом активності: $\gamma = \frac{a}{C}$. Коефіцієнт активності є мірою відхилення поведінки розчину (або компонента розчину) від ідеальної. Іноді відмінністю між концентрацією й активністю іона в розчині зневажають (тобто приймають, що $\gamma = 1$), і в рівнянні Нернста (4.22) під знаком логарифма фігурує концентрація іонів у розчині.

Якщо мова йде про іони в електролітах, то заряд іона дорівнює валентності, яку мала речовина до дисоціації в складі розчинюваної сполуки.

З урахуванням вищенаведеного, рівняння Нернста (4.22) можна записати у вигляді:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{ZF} \ln [\text{Me}^+],$$

де Z – валентність металу; $[\text{Me}^+]$ – концентрація іонів металу.

Відмова (корозія) металу при електрохімічних процесах можлива лише у тих випадках, коли процес окиснення металу переважає над його відновленням. Така ситуація можлива у тому випадку, якщо на межі поділу метал–електроліт відбувається додатковий електродний процес, у результаті чого перенесення заряду здійснюється не одним, а декількома типами частинок. Значення електродного потенціалу ε , яке встановлюється при цьому, не свідчить про встановлення рівноважного стану, а відзначає той факт, що сумарні потоки іонів від поверхні й до поверхні металу рівні один одному. Найчастіше процес корозії металу перебігає з виділенням і

іонізацією кисню або водню, тобто з кисневою або водневою деполяризацією. У випадку додаткової водневої деполяризації (рис. 4.27) електрохімічний процес в усталеному стаціонарному стані описується рівнянням:

$$\vec{i}_{\text{Me}} + \vec{i}_{\text{H}} = \vec{i}_{\text{Me}} + \vec{i}_{\text{H}}.$$

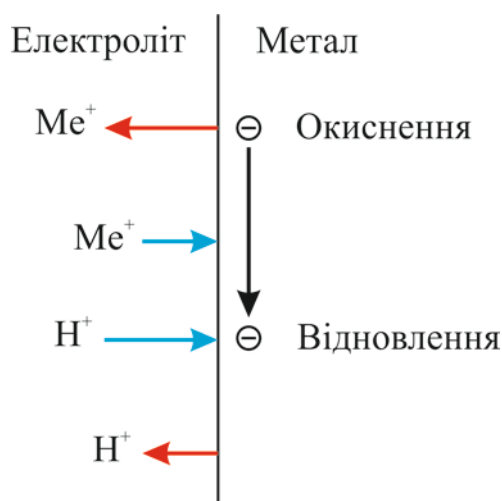


Рис. 4.27. Окиснення й відновлення металу на межі поділу метал–електроліт із додатковою водневою деполяризацією

Для перебігання електрохімічного процесу з переважним розчиненням металу $\vec{i}_{\text{Me}} < \vec{i}_{\text{Me}}$, необхідно, щоб швидкість виділення водню перевищувала швидкість його іонізації $\vec{i}_{\text{H}} > \vec{i}_{\text{H}}$. Швидкість розчинення металу визначається значенням корозійного струму:

$$i_c = \vec{i}_{\text{Me}} - \vec{i}_{\text{Me}} = \vec{i}_{\text{H}} - \vec{i}_{\text{H}}.$$

Час безвідмовної роботи металу необхідно визначати, знаючи, що всі електрохімічні процеси підпорядковуються першому закону Фарадея, з якого випливає, що маса речовини m , яка виділяється на якому-небудь електроді, прямо пропорційна величині заряду Q , який переноситься через електроліт:

$$m = k_e \cdot Q, \quad (4.23)$$

де k_e – електрохімічний еквівалент продукту, який утворюється, Q – кількість електрики, яка пройшла через електроліт. Кількість електрики визначається значенням корозійного струму й тривалістю корозійного процесу:

$$Q = \int_0^t i_c dt. \quad (4.24)$$

Відмова металевій конструкції настане в той момент, коли розчиниться певна частина маси металу $m_{кр}$, тому час безвідмовної роботи слід шукати, вирішуючи рівняння, яке отримуємо підставляючи вираз (4.24) у закон Фарадея (4.23):

$$m_{кр} = k_e \int_0^{t_{відм}} i_c dt. \quad (4.25)$$

Оскільки значення корозійного струму із часом не змінюється ($i_c = \text{const}$), то розв'язок рівняння (4.25) має вигляд:

$$m_{кр} = k_e \cdot i_c \cdot t_{відм}.$$

Звідси:

$$t_{відм} = \frac{m_{кр}}{k_e i_c}. \quad (4.26)$$

При вивченні електрохімічної корозії слід звернути увагу на те, що цей механізм відмови можливий лише за трьох обов'язкових умов:

1. Просторове рознесення областей на поверхні металу, у яких перебігають переважно окиснювальна або відновна реакції;

2. Наявність внутрішнього кола для переміщення іонів між областями з окиснювальною й відновною реакціями;

3. Наявність зовнішнього кола між областями металу для перенесення електронів.

З урахуванням цих вимог, метал у вологому середовищі являє собою корозійну електрохімічну комірку, яка містить анодну й катодну області, електроліт і електронний провідник між анодними й катодними областями. Окиснювальна реакція перебігає в анодній області, і ця ділянка металу піддається корозії.

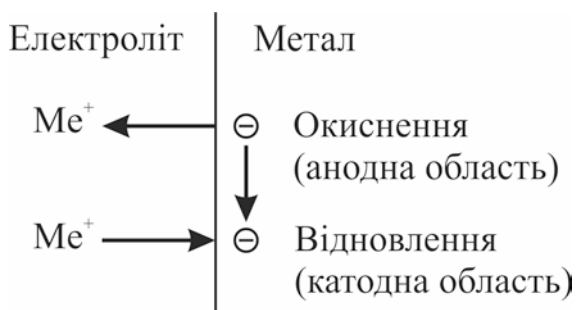


Рис. 4.28. Умовне зображення корозійної електрохімічної комірки

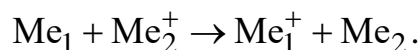
Система, яка містить електроліт з поміщеним у нього металевим електродом, називається електрохімічною коміркою. Необхідні умови для корозії виконуються для трьох комірок: гальванічної, концентраційної та електролітичної.

Гальванічна корозійна комірка передбачає наявність в електроліті двох різнорідних металів, тобто металів з різними електродними потенціалами (рис. 4.29).



Рис. 4.29. Структура гальванічної корозійної комірки

Для такої комірки характерна електрохімічна реакція виду:



Причому окиснювальна реакція в цьому випадку перебігає на першому металі (аноді): $\text{Me}_1 \rightarrow \text{Me}_1^+ + \bar{e}$, і на ньому встановлюється електродний потенціал при $Z = 1$:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\text{Me}_1^+}{\text{Me}_1} \right].$$

Відновна реакція перебігає на другому металі (катоді): $\text{Me}_2^+ + e \rightarrow \text{Me}_2$, і на ньому встановлюється потенціал рівний:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\text{Me}_2^+}{\text{Me}_2} \right].$$

Між анодом і катодом у результаті реакцій установлюється різниця потенціалів – гальванічна ЕРС:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{\text{Me}_1^+}{\text{Me}_2^+} \right],$$

яка є рушійною силою корозійного процесу.

Однак, слід зазначити, що розчинення анода гальванічної комірки буде спостерігатися тільки у випадку наявності між металами замкненого кола для електродів. Гальванічна комірка може виникнути й на одному металі, якщо в ньому є домішки зі значно відмінними від основного металу електродними потенціалами.

Вивчаючи *концентраційну корозійну комірку*, необхідно звернути увагу на те, що окиснювальна та відновна реакції перебігають на поверхні одного металу, навіть абсолютно чистого.

Основною рушійною силою корозії в цій комірці є градієнт концентрації іонів в електроліті. Метал у контакті з електролітом змінного складу являє собою нерівноважну систему (рис. 4.30). Прагнення такої системи до стану термодинамічної рівноваги приводить до того, що в місцях електроліту з низькою концентрацією іонів їх кількість буде збільшуватися за рахунок окиснювальної реакції на металі, а в місцях контакту металу з електролітом з підвищеною концентрацією іонів буде перебігати відновна реакція, яка знижує вміст іонів в електроліті. У концентраційній комірці кородує ділянка металу, яка перебуває в електроліті з низькою концентрацією іонів. Корозія буде спостерігатися доти, доки електроліт на поверхні металу не стане однорідним, після чого концентраційна комірка зникне.

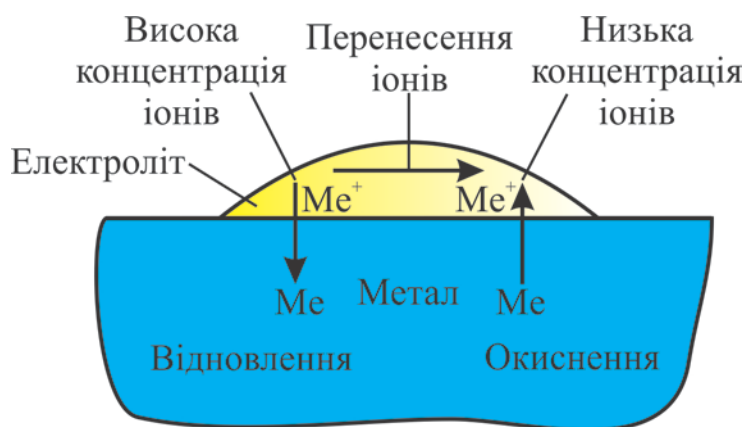


Рис. 4.30. Структура концентраційної корозійної комірки

При вивченні *електролітичної корозійної комірки* необхідно звернути увагу на те, що в цьому випадку відмови можуть спостерігатися в системах, які містять електроди з однорідних металів, у тому числі хімічно чистих, і однорідний електроліт (рис. 4.31). Рушійною силою корозії є різниця потенціалів, яка прикладається до електродів від зовнішнього джерела живлення. Кородує електрод, який перебуває під додатним

потенціалом. Швидкість корозії визначається значенням прикладеної до електродів напруги й провідністю електроліту.

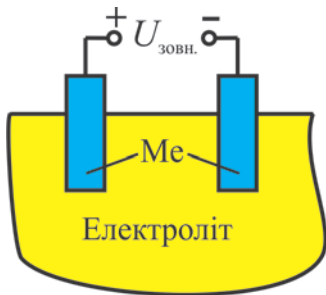


Рис. 4.31. Структура електролітичної корозійної комірки

Гальванічна й концентраційна корозійні комірки можуть утворюватися як за зберігання, так і за експлуатації виробу, а електролітична корозійна комірка є домінуючою у виробках тільки за їх експлуатації під електричним навантаженням.

На швидкість корозії значний вплив чинять зовнішні фактори та природа металу.

Згадаємо, що час безвідмовної роботи ($t_{\text{вiдм}}$) оберненопропорційний значенню корозійного струму (i_c) (див. формулу (4.26)). Вираз для корозійного струму можна записати, як: $i_c = \frac{U}{R_{\text{ел}}}$, де $R_{\text{ел}}$ – опір електроліту.

Отже, час безвідмовної роботи буде визначатися як:

$$t_{\text{вiдм}} = \frac{m_{\text{кр}} R_{\text{ел}}}{k_e U}.$$

Опір електроліту залежить від температури $R_{\text{ел}}(T) \sim R_0^T \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)$ й від вологості $R_{\text{ел}}(RH) \sim R_0^{RH} \exp\left[-(RH)^\alpha\right]$, де E_a – енергія активації

перенесення іонів в електроліті; RH – відносна вологість над металом (від англ. *relative humidity*); $\alpha = 1 \dots 2$.

Таким чином, незалежно від типу корозійної комірки тривалість безвідмовної роботи кородійної системи можна описати рівнянням виду:

$$t_{\text{відм}} = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \cdot \exp\left[-(RH)^\alpha\right],$$

де A – коефіцієнт, який залежить від природи металу, розмірів корозійної комірки, електричного поля в комірці.

4.4. Корозійний захист виробів

Електрохімічне корозійне руйнування металізації можливе лише при обов'язковій сукупності трьох умов:

1. Рознесення в просторі окисної й відновної реакцій.
2. Наявність іонного провідника на поверхні металу.
3. Наявність електронного провідника між анодною й катодною областями.

Достатньо виключити одну із цих умов, щоб підвищити стійкість металевих конструкцій до електрохімічної корозії.

Для усунення можливості перенесення іонів між анодом і катодом корозійної комірки, вироби герметизують або покривають вологостійкими гідрофобними матеріалами, що знижує ймовірність утворення на поверхні металу водного електроліту.

За високих температур можлива корозія через високу іонну провідність твердих діелектриків, які контактують з металом. Для усунення цього явища необхідно контролювати вміст у діелектрику іонів лужних металів і галогенів.

Для виключення можливості протікання на поверхні металу анодної реакції деякі метали попередньо пасивують нанесенням покриттів з діелектричних матеріалів або некородувальних металів.

Останнім часом у боротьбі з корозією широко застосовують інгібітори, які, змінюючи хід окисно-відновних реакцій, суттєво сповільнюють процес окиснення металу. Як органічні інгібітори застосовують тіосечовину (сульфід-діамід вуглецю $C(NH_2)_2S$), діетиламін, уротропін $(CH_2)_6N_4$) та інші похідні амінів. Як неорганічні інгібітори застосовують силікати, нітрити, дихромати лужних металів тощо.

Змінювання ходу реакції на поверхні металу можна досягти, використовуючи катодний, протекторний або анодний захист.

Катодний захист – це електрохімічний захист, який полягає у прикладанні від’ємного потенціалу до захищуваної деталі (рис. 7.1).

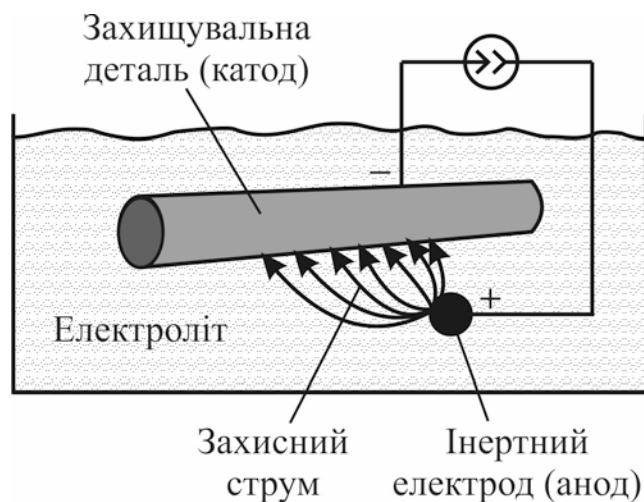


Рис. 7.1. Схема катодного захисту

Необхідне зміщення потенціалу забезпечується підключенням захищуваного виробу як катода до зовнішнього джерела сталого струму. При цьому поверхня захищуваного зразка стає екіпотенціальною й на всіх її ділянках протікає тільки катодний процес. Зумовлюючий корозію анодний процес перенесений на допоміжні інертні електроди. Однак, якщо зміщення потенціалу у від’ємну сторону перевищить певне значення, можливий так

званий «перезахист», пов'язаний з виділенням водню, зміною складу приелектродного шару й іншими явищами, що може привести до прискорення корозії. Катодний захист, як правило, суміщують із нанесенням захисних покриттів.

Різновидом катодного захисту є протекторний (рис. 7.2). При використанні протекторного захисту до захищуваного об'єкта приєднується метал з більш електронегативним потенціалом (зазвичай це магній, цинк, алюміній та їх стопи). Цей метал виступає в ролі анода. Його електрохімічне розчинення забезпечує протікання катодного струму через захищуваний метал. При цьому на поверхні металевої конструкції протікає відновна реакція, а кородує метал протектора. Згодом анод-протектор повністю руйнується і його необхідно замінити на новий.

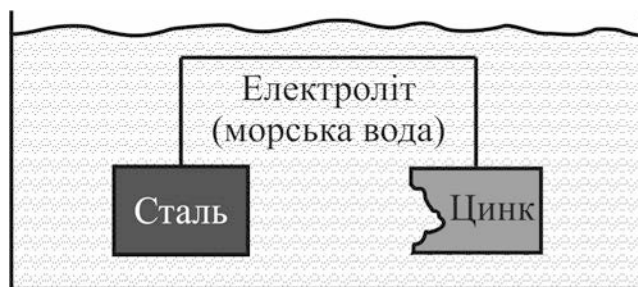


Рис. 7.2. Схема протекторного захисту

Катодний захист незастосовний в електропровідних агресивних середовищах. У цьому випадку застосовують анодний захист.

При анодному захисті потенціал захищуваного металу зміщують у більш додатну сторону до досягнення пасивного стійкого стану системи. Іншими словами, швидкість корозії можна значно зменшити, якщо метал анодно поляризувати, тобто створити умови пасивності, а потім підтримувати її за заданого потенціалу пасивного стану.

Пасивність металу – стан підвищеної стійкості металу до корозійних руйнувань, який виникає через гальмування анодного процесу електрохімічної корозії. Пасивність металів обумовлена утворенням тонких

захисних поверхневих шарів з'єднань при взаємодії металу з компонентами середовища в процесі анодного розчинення. Ці шари утворюють щільний, майже непроникний бар'єр, завдяки чому корозія сильно гальмується або повністю припиняється. Пасивувальні шари гальмують, крім окиснення металів, також протікання на їх поверхні електродних окисно-відновних реакцій.

Густина зовнішнього анодного струму, який необхідний для переведення металу в пасивний стан, зазвичай достатньо значна. Коли ж метал перейшов у пасивний стан, його підтримання потребує подальшого прикладання зовнішнього струму, незначного за значенням, що робить анодний захист високоефективним методом боротьби з корозією металів. Струми анодного захисту зазвичай набагато менші, ніж відповідні струми катодного захисту.

Необхідно підкреслити, що анодний захист застосовний для боротьби з корозією тільки легко пасивувальних металів (Fe, Ni, Cr, Mo, Ti, Zr) і незастосовна для таких металів, як Zn, Cu, Cd, Ag. Дуже важливо, щоб у розчині не було речовин-депасиваторів у кількостях, здатних вивести метал з пасивного стану, наприклад іонів Cl^- , S^{2-} . Виведення металу з пасивного стану й подальше його розчинення за раніше заданого потенціалу анодного захисту приведуть до різкого зростання швидкості іонізації металу.

Контрольні запитання

1. Назвіть умови виникнення хімічного механізму старіння.
2. Наведіть класифікацію хімічних перетворень.
3. Опишіть гомогенні та гетерогенні хімічні процеси.
4. Дайте визначення поняття «хід реакції».
5. Опишіть процеси, що протікають за хімічної реакції та утворення активованого комплексу.
6. Дайте визначення поняття «тепловий ефект реакції». Що таке додатний і від'ємний тепловий ефект?

7. Наведіть температурну залежність швидкості хімічної реакції (рівняння Арреніуса).
8. Назвіть необхідні умови для протікання хімічної реакції з погляду теорії активних зіткнень.
9. Поясніть кінетику простих необоротних перетворень.
10. Запишіть рівняння для визначення миті відмови виробу за простого необоротного перетворення.
11. Дайте визначення складних паралельних і послідовних хімічних реакцій.
12. Запишіть рівняння для визначення швидкості та наведіть кінетичні криві складних паралельних необоротних хімічних реакцій.
13. Запишіть рівняння для визначення швидкості та наведіть кінетичні криві складних послідовних необоротних хімічних реакцій.
14. Опишіть кінетику оборотної хімічної реакції.
15. Що таке константа рівноваги хімічної реакції?
16. Що таке ступінь перетворення вихідної речовини за протікання хімічної реакції?
17. Опишіть вплив температури на швидкість ендотермічних процесів.
18. Опишіть вплив температури на швидкість екзотермічних процесів.
19. Дайте визначення понять каталізатор, додатний та від'ємний каталіз.
20. Наведіть енергетичну діаграму ходу додатної каталітичної реакції.
21. Наведіть енергетичну діаграму ходу від'ємної каталітичної реакції.
22. У чому полягає сутність кислотно-основного й окиснювально-відновного каталізу?
23. Перелічіть основні стадії протікання гетерогенних перетворень.
24. Назвіть області протікання гетерогенних реакцій.
25. Опишіть кінетику гетерогенного процесу типу $G_1 + T \rightarrow G_2$.
26. Визначте швидкість гетерогенного процесу типу $G_1 + T \rightarrow G_2$ у різних областях протікання.
27. Опишіть кінетику гетерогенного процесу типу $G + T_1 \rightarrow T_2$.

28. Визначте швидкість гетерогенного процесу типу $\Gamma + T_1 \rightarrow T_2$ у різних областях протікання.
29. Як впливає температура на область протікання гетерогенного процесу типу $\Gamma + T_1 \rightarrow T_2$.
30. Як впливає тривалість процесу перетворення на область протікання гетерогенного процесу типу $\Gamma + T_1 \rightarrow T_2$.
31. Наведіть приклади гетерогенних процесів у мікроелектроніці.
32. Дайте визначення поняття «корозія».
33. Поясніть сутність хімічної та електрохімічної корозії.
34. Опишіть кінетику електрохімічної корозії.
35. Наведіть умови протікання електрохімічної корозії.
36. Дайте визначення поняття «електрохімічна комірка».
37. Наведіть класифікацію корозійних комірок.
38. Опишіть гальванічну корозійну комірку.
39. Опишіть концентраційну корозійну комірку.
40. Опишіть електролітичну корозійну комірку.
41. Назвіть основні принципи захисту металу від електрохімічної корозії.
42. Опишіть принцип роботи катодного електрохімічного захисту.
43. Поясніть сутність протекторного захисту.
44. Опишіть принцип роботи анодного електрохімічного захисту.
45. Що таке пасивність металу? Чим вона обумовлена?

5. РУЙНУВАННЯ ТВЕРДОГО ТІЛА ПІД ДІЄЮ МЕХАНІЧНОЇ НАПРУГИ

5.1. Термофлуктуаційна природа руйнування твердого тіла

Донедавна вважалося, що руйнування тіла під дією механічного навантаження є критичною подією, яка настає тоді, коли напруга, що діє в матеріалі, сягає критичного значення (межі міцності). Тепер руйнування за невисоких температур, тобто за умов, які виключають можливість перебігання бародифузійних процесів, розглядають, як поступовий кінетичний термофлуктуаційний процес, який розвивається у механічно напруженому матеріалі за прикладання до нього навантаження, у тому числі меншого за критичне.

В основу кінетичної природи руйнування покладені флуктуаційні процеси, спостережувані в тілах під впливом температури. Для їх опису слід скористатися уявленнями Я. І. Френкеля про тепловий рух атомів у твердому тілі. Згідно цих уявлень, кожний атом тіла в силу створення стійкої структури речовини має мінімальну для заданих умов енергію, тобто з енергетичної точки зору, він має перебувати в потенціальній ямі, утвореній взаємодією даного атома із сусідніми (рис. 5.1) (поки енергія атома менше енергії зв'язку ($E_{зв}$), він буде перебувати у потенціальній ямі).



Рис. 5.1. Умовне зображення атома у потенціальній ямі

За температур, відмінних від абсолютного нуля, атоми більшу частину часу перебувають на дні потенціальної ями, роблячи порівняно малі

коливання із середньою енергією $E_{\text{сер}} = kT$. Частота теплових коливань за температур, значно вищих 0 К, слабо залежить від температури і є сталою величиною для всіх твердих тіл. У дійсності, у силу закону збереження енергії, тепла енергія в тілі переходить в енергію коливань атомів речовини $h\nu = kT$, звідки період теплових коливань атомів $\tau_a = \frac{1}{\nu} = \frac{h}{kT}$ практично для всіх тіл лежить у межах $10^{-12} \dots 10^{-14}$ с. Коливання атомів у речовині мають хаотичний характер, тому можлива ситуація, коли окремий атом зазнає впливу сусідів в одному напрямку, у результаті чого його енергія перевищує середню теплову (рис. 5.2). Таку подію називають флуктуацією, а енергію атома в момент флуктуації – енергією флуктуації $E_{\text{фл}}$.

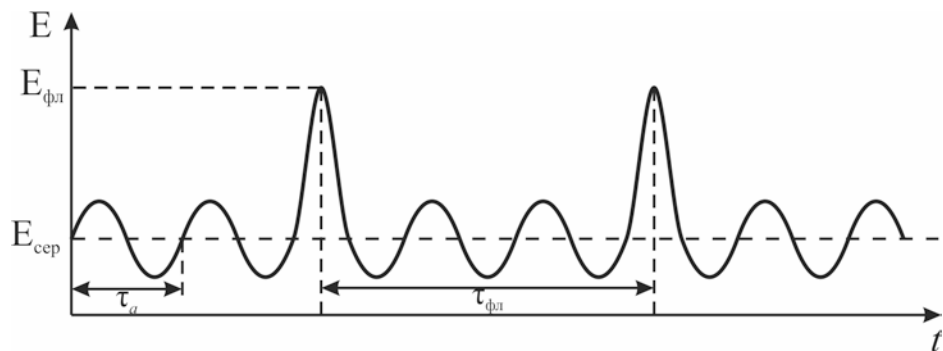


Рис. 5.2. До пояснення флуктуації атома

Ймовірність появи випадкової флуктуації з енергією $E_{\text{фл}}$ за заданої температури визначається статистикою Больцмана:

$$P(E_{\text{фл}}) = \exp\left(-\frac{E_{\text{фл}}}{kT}\right).$$

Поява флуктуації на конкретному атомі – подія випадкова, не періодична. Однак, усереднюючи появу флуктуації на всіх атомах речовини, флуктуацію можна розглядати як квазірівноважний процес із періодом

$\tau_{\text{фл}} = \tau_a \exp\left(\frac{E_{\text{фл}}}{kT}\right)$. Ймовірність того, що конкретний атом за час $t_{\text{фл}}$ від

початку спостереження відвідає флуктуація, становить $\sim 70\%$. Якщо ж спостереження вести за більшою кількістю атомів, то за час $t_{\text{фл}}$ флуктуації даної величини будуть мати місце у $\sim 70\%$ атомів. Під дією флуктуації атом піднімається над дном потенціальної ями й, якщо її енергія достатньо велика $E_{\text{фл}} \geq E_{\text{зв}}$, може розірвати наявні зв'язки й змінити своє положення щодо сусідів.

Слід зазначити, що розривання зв'язків є необхідною, але не достатньою умовою руйнування твердого тіла. Розривання зв'язків можуть спостерігатися й у ненавантаженому тілі, однак оскільки у ньому потенціальне поле симетричне, тобто енергетичний рельєф для атома однаковий у будь-якому напрямку, то одночасно з розриванням відбувається й відновлення зв'язків (рис. 5.3). Розривання і відновлення зв'язків у ненавантаженому тілі – рівноймовірні процеси, тому воно завжди зберігає свою форму (не руйнується).

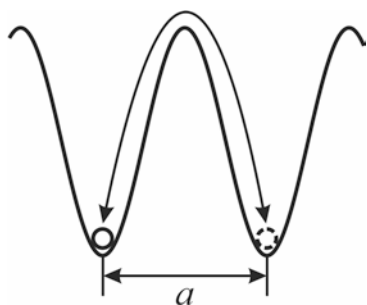


Рис. 5.3. Рівноймовірні переходи атома між потенціальними ямами

За механічного навантаження тіл потенціальне поле для атомів речовини змінюється. Якщо тіло зазнає розтягувального навантаження, то збільшується стала кристалічної ґратки a , і, як наслідок, зменшується енергія зв'язку. Якщо ж навантаження стисне, то стала кристалічної ґратки зменшується, що приводить до збільшення енергії зв'язку. Таим чином, у напрямку розтягування енергетичний бар'єр зменшується, а в напрямку стискання – збільшується (рис. 5.4). У результаті цього з появою флуктуації з

енергією, достатньої для розриву атомних зв'язків, відбувається перенесення атомів речовини переважно в одному напрямку, що утрудняє процес відновлення розірваних зв'язків.



Рис. 5.4. Змінювання висоти потенціального бар'єра за різних механічних впливів

Оскільки енергія зв'язку в тілі при розтягувальному навантаженні менша, ніж енергія зв'язку в ненавантаженому тілі, а енергія зв'язку в ненавантаженому тілі менша, ніж енергія зв'язку в тілі за стискного навантаження, тобто $E_{\text{зв.р}} < E_{\text{зв}} < E_{\text{зв.ст}}$, то ймовірність розривання зв'язків буде більше ймовірності їх відновлення. Отже, у навантаженому тілі відбувається нагромадження розірваних зв'язків. Руйнування тіла відбудеться, коли будуть розірвані 70 % зв'язків.

Розрив міжатомних зв'язків та утворення розривів суцільності є необхідними й достатніми умовами для руйнування тіла. Необхідно враховувати, що ці умови можуть виконуватися в тілах, матеріал яких перебуває під дією розтягувальних механічних напруг незалежно від способу їх створення. Розтягувальні напруги знижують висоту потенціального бар'єра для атома, у результаті чого в навантаженому тілі зв'язки між атомами розриваються за менших енергій флуктуації, ніж у ненавантаженому тілі.

Для визначення тривалості роботи навантаженого матеріалу зручніше за все спочатку розглянути спрощену модель речовини, а потім провести усереднення для реального випадку. Для спрощеної моделі речовини необхідно вважати, що всі атомні зв'язки в матеріалі однаково навантажені, причому сила, яка діє на один атомний зв'язок, дорівнює f_a , речовина має щільно упаковану ґратку й складається з атомів з поперечним розміром,

рівним a . Механічна напруга, яка діє на один зв'язок, визначається як: $\sigma_a = \frac{f_a}{S_a}$, де S_a – переріз атома. Для досягнення максимальної щільності упакування, будемо вважати, що $S_a = a^2$. Змінювання початкової енергії зв'язку $\Delta E_{\text{зв}}(\sigma)$ при навантаженні буде відбуватися за рахунок роботи, здійснюваною силою f_a , яка діє на атомний зв'язок для переміщення атома у вільний стан (у спрощеній моделі це переміщення допускається рівним за значенням міжатомній відстані a). Змінювання енергії зв'язку через розтягання буде визначатися як:

$$\Delta E_{\text{зв}}(\sigma) = f_a \cdot a = \sigma_a \cdot S_a \cdot a = \sigma_a \cdot a^3 = \sigma_a \cdot V_a,$$

де V_a – об'єм атома. Стискання у даній моделі неможливо через максимальну щільність упакування атомів у ґратках.

Як уже відзначалося, ймовірність розриву визначається статистикою Больцмана:

$$P = \exp\left(-\frac{E_{\text{зв}} \pm \Delta E_{\text{зв}}}{kT}\right). \quad (5.1)$$

Знак « $-$ » перед $\Delta E_{\text{зв}}$ у формулі (5.1) відповідає випадку, коли до тіла прикладене розтягувальне навантаження, а знак « $+$ » – стискне навантаження. Хоча стискання тут не розглядається, але формула слушна й для загального випадку. Тобто за розтягування ймовірність розривання збільшується, а за стискання – зменшується.

Для ненавантаженого тіла енергія зв'язку (висота потенціального бар'єра) дорівнює енергії сублімації $E_{\text{зв}} = U_0$, тобто енергії переходу атома з поверхні твердого тіла у вакуум. Із врахуванням цього, вираз для ймовірності розривання (5.1) можна записати як:

$$P = \exp\left(-\frac{U_0 \pm \sigma_a V_a}{kT}\right).$$

Таким чином, ймовірність сублімації визначається внутрішньою тепловою енергією kT .

Оскільки в даному наближенні енергія зв'язку між атомами однакова по всьому обсягу речовини й усі зв'язки однаково навантажені, то за час $t_{\text{фл}}$ флуктуація величиною $U_0 - \sigma_a V_a$ приведе до розриву $\sim 70\%$ атомних зв'язків і руйнуванню тіла, тобто

$$t_{\text{фл}} = t_{\text{відм}} = \tau_a \exp \frac{U_0 - \sigma_a V_a}{kT},$$

де $t_{\text{відм}}$ – тривалість безвідмовної роботи навантаженого тіла.

У реальній речовині атомні зв'язки навантажені не однаково, причому визначити найбільш напружений зв'язок, а також величину навантаження, яке діє на зв'язок, не представляється можливим. У цьому випадку слід користуватися усередненими значеннями параметрів для досліджуваного виробу, зокрема, значенням механічної напруги, яка діє на матеріал виробу, $\sigma = \frac{F}{S}$, де F – розтягувальна сила, S – площа поперечного перерізу виробу.

Ця напруга може бути меншою за напругу σ_a , яка розриває деякі міжатомні зв'язки. Відношення $\frac{\sigma_a}{\sigma} = q$ прийнято називати коефіцієнтом перенапруження атомному зв'язку. Цей коефіцієнт визначає ступінь перенапруження окремих атомних зв'язків відносно середнього механічного навантаження. Найбільше змінювання енергії зв'язку (висоти потенціального бар'єра) має спостерігатися на перенапружених зв'язках $\Delta E_{\text{зв}}(\sigma) = \sigma_a V_a = q \sigma V_a$, і ці зв'язки руйнуються за найменших енергій флуктуації.

Враховуючи це, слід вважати, що реальна речовина руйнується локально по найбільш напружених зв'язках. Поява розривів приводить до перерозподілу механічних напруг між зв'язками, які залишилися, і, як наслідок, до нових перенапружень і розривів. Цей процес носить самоприскорюваний характер, тому потрібно вважати, що тривалість роботи реального тіла під розтягувальним навантаженням буде визначатися часом появи флуктуації з енергією, достатньої для розриву найбільш напружених зв'язків:

$$t_{\text{відм}} = \tau_a \exp \frac{U_0 - qV_a \sigma}{kT}. \quad (5.2)$$

Введемо поняття структурного коефіцієнту $\gamma = qV_a$, який враховує перенапруженість атомних зв'язків у матеріалі. Значення цього коефіцієнта залежить від структури матеріалу, зокрема, від наявності в ньому дефектів. Тоді формулу для визначення тривалості роботи тіла під розтягувальним навантаженням (5.2) можна записати як:

$$t_{\text{відм}} = \tau_a \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}. \quad (5.3)$$

Даний вираз відомий як формула Журкова.

З формули Журкова (5.3) видно, що чим більший структурний коефіцієнт γ , тобто чим недосконаліший матеріал, тим менший час життя цього матеріалу.

Розглядаючи механічно навантажені вироби необхідно звернути увагу на те, що тривалість роботи визначається не тільки структурою матеріалу виробу й значенням розтягувального навантаження, але й температурою експлуатації (рис. 5.5). Підвищення температури різко зменшує роботоздатність виробів.

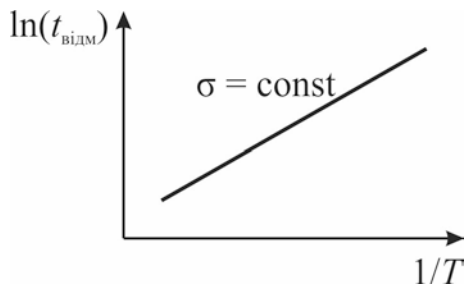


Рис. 5.5. Температурна залежність часу безвідмовної роботи механічно навантаженого виробу

У кристалічних ґратках розрізняють наступні типи дефектів:

1. Точкові дефекти: вакансії, міжвузлові атоми, домішки.
2. Лінійні дефекти: дислокації (наявність «зайвої» атомної півплощини), дисклінації (викривлення кристалічних ґраток, пов'язане з поворотом на певний кут однієї частини кристала відносно іншої в обмеженій області).
3. Об'ємні дефекти: скупчення домішок і точкових дефектів, які утворюють пори й канали.

Ці дефекти викликають перенапруження на атомних зв'язках твердого тіла й зменшують час життя виробу під механічним розтягувальним навантаженням. Вони як би підсилюють механічну напругу на зв'язках, і тому зветься концентраторами механічних напруг.

Якщо не враховувати механізми старіння, а розглядати тільки руйнування під дією механічної напруги, то значення $\ln(t_{\text{відм}})$ у точці $\sigma = 0$ (відзначене на рис. 5.6 стрілкою) є нереальним, тому що без механічного навантаження тіло не буде руйнуватися й $t_{\text{відм}} \rightarrow \infty$.

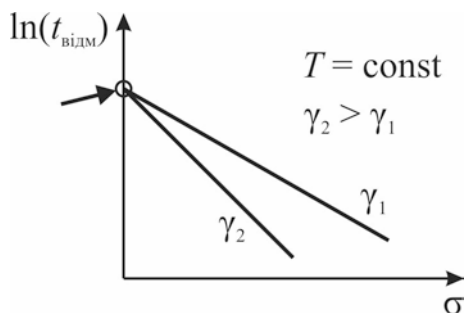


Рис. 5.6. Залежність часу безвідмовної роботи механічно навантаженого виробу від значення механічної напруги

5.2. Вплив характеру навантаження на руйнування твердого тіла

У реальних умовах вироби зазнають впливу не тільки статичних навантажень, тому необхідно з'ясувати вплив на стійкість виробів характеру навантаження. Це питання будемо розглядати, виходячи з наступних положень:

1. Прикладання розтягувального навантаження спричиняє в тілі необоротні зміни (розривання зв'язків), які зберігаються й після зняття навантаження.
2. Не будь-який вид навантаження може викликати розривання зв'язків.
3. Руйнування тіла настає за нагромадження певної кількості розірваних зв'язків.
4. Тривалість роботи виробу під статичним навантаженням σ_0 визначає його ресурс t_p .

Динамічне навантаження

Нехай на виріб діє динамічне навантаження (рис. 5.7).

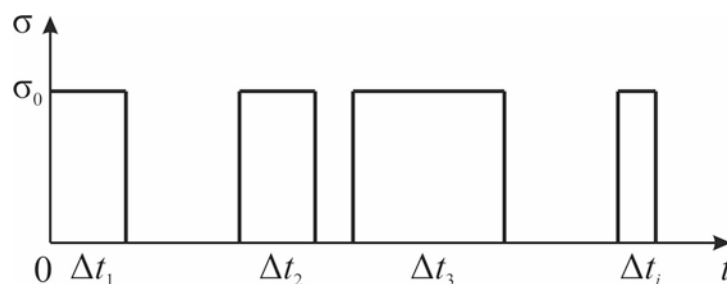


Рис. 5.7. Змінювання механічної напруги у часі за динамічного навантаження.

Δt_i — проміжок часу, протягом якого на тіло діє статичне навантаження σ_0

Прикладання навантаження протягом проміжку часу Δt спричиняє виробіток ресурсу виробу на значення $\Delta t / t_p$. Відмова виробу відбудеться тоді, коли буде повністю вироблений його ресурс. Умовою відмови є:

$$\sum_i \frac{\Delta t_i}{t_p} = 1 \quad \text{або} \quad \int_0^{t_{\text{вiдм}}} \frac{dt}{t_p} = 1.$$

Якщо навантаження змінює своє значення з часом $\sigma(t)$, то відмова настає в момент часу, яким визначається рівнянням

$$\int_0^{t_{\text{вiдм}}} \frac{dt}{t[\sigma(t)]} = 1.$$

Найбільш типовими зі складних видів навантаження є лінійно мінливе і циклічне навантаження.

Лінійно мінливе навантаження

Нехай на виріб діє навантаження вигляду $\sigma(t) = \dot{\sigma}t$, де $\dot{\sigma} = \frac{d\sigma}{dt}$ – швидкість навантаження, t – час навантаження (рис. 5.8). У цьому випадку час безвідмовної роботи виробу визначається виразом:

$$\int_0^{t_{\text{вiдм}}} \frac{dt}{\tau_a \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \dot{\sigma}t}{kT}\right)} = 1. \quad (5.4)$$

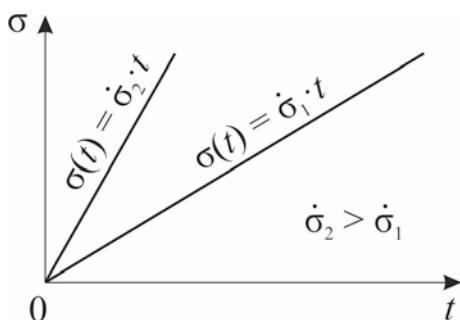


Рис. 5.8. Змінювання механічної напруги у часі за лінійно мінливого навантаження

Тобто час безвідмовної роботи виробу є функцією швидкості навантаження $t_{\text{вiдм}} = f(\dot{\sigma})$.

Введемо позначення:

$$A = \left[\tau_a \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right) \right]^{-1},$$

тоді вираз (5.4) перепишемо у вигляді:

$$\int_0^{t_{\text{вiдм}}} \frac{A dt}{\exp\left(-\frac{\gamma \dot{\sigma} t}{kT}\right)} = 1.$$

Звідси,

$$t_{\text{вiдм}} = \frac{kT}{\gamma \dot{\sigma}} \ln\left(\frac{\gamma \dot{\sigma}}{kTA} + 1\right).$$

Оскільки натуральний логарифм – слабка функція, то тривалість безвідмовної роботи виробу однозначно визначається швидкістю навантаження $t_{\text{вiдм}} \sim \frac{1}{\gamma \dot{\sigma}}$. Враховуючи це, необхідно звернути увагу на ударні навантаження, як на найнебезпечнішу форму навантаження виробів. Зі збільшенням швидкості навантаження відбувається збільшення механічного навантаження, яке руйнує виріб:

$$\sigma_p = \frac{1}{\gamma} \ln(A \gamma \dot{\sigma}).$$

Циклічне навантаження

Нехай на виріб діє циклічне навантаження у вигляді меандру (рис. 5.9).

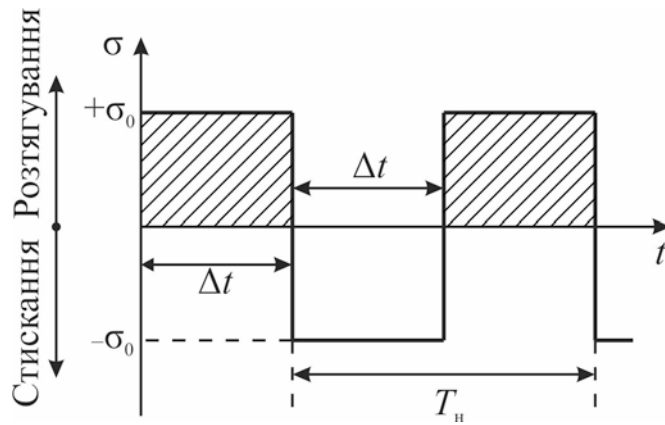


Рис. 5.9. Змінювання механічної напруги у часі за циклічного навантаження у вигляді меандру

Частину періоду навантаження T_n матеріал виробу перебуває у ненавантаженому стані, а, як відомо, зв'язки розриваються тільки за розтягування. У результаті цього час безвідмовної роботи, оцінюваний експериментально за кількістю циклів навантаження до відмови ($N_{цр}$), виявляється трохи більшим за ресурс, який визначається безперервною дією навантаження σ_0 :

$$t_{\text{відм}} = N_{\text{цр}} \frac{T_n}{2} = \tau_a \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma_0}{kT}\right).$$

Якщо на виріб діє циклічне навантаження вигляду $\sigma = \frac{\sigma_0}{2}(1 - \cos \omega t)$, де σ_0 – амплітуда навантаження, $\omega = \frac{2\pi}{T_n}$ – частота зміни навантаження, T_n – період циклу (рис. 5.10), то, як і у попередньому випадку, частину періоду матеріал виробу перебуває в ненавантаженому стані. Протягом одного півперіоду амплітуда навантаження змінюється. За малої амплітуди навантаження розірвані зв'язки накопичуються повільно, за великої – швидко. Проміжок часу, за якого відбувається максимальне нагромадження розірваних зв'язків, відповідає приблизно 10 % від періоду навантаження ($0,1 T_n$) (на рис. 5.10 його позначено заштрихованою областю). Час безвідмовної роботи за цього виду навантаження визначається як:

$$t_{\text{вiдм}} = N_{\text{цр}} 0,1 T_{\text{н}} = \tau_a \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \sigma_0}{kT}\right).$$

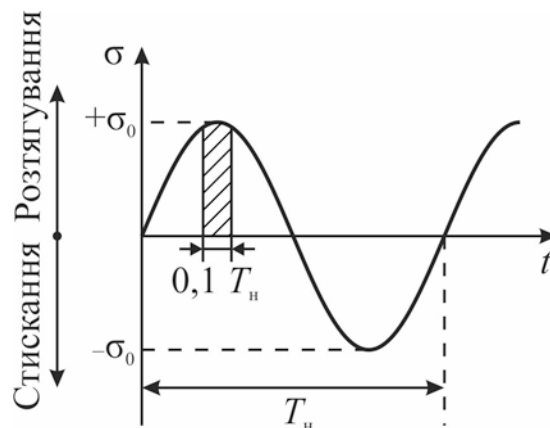


Рис. 5.10. Змінювання механічної напруги у часі за циклічного навантаження гармонічного вигляду

У загальному випадку тривалість роботи за циклічного навантаження $t_{\text{вiдм}}$ має дорівнювати тривалості роботи виробу під статичним навантаженням, рівним амплітуді змінного навантаження σ_0 , однак необхідно звернути увагу на те, що це можливо лише у тому випадку, коли циклічне навантаження не спричиняє саморозігрівання виробу.

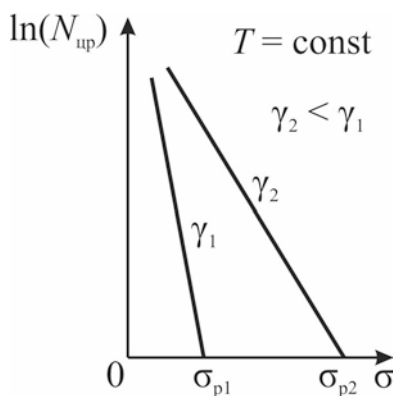


Рис. 5.11. Залежність кількості циклів до руйнування виробу від значення механічного навантаження: σ_p – межа міцності на розтягання

5.3. Кінетика руйнування твердого тіла

Локальність розривання атомних зв'язків у реальних виробках спричиняє утворення у матеріалі тріщини руйнування. У розвитку тріщини руйнування зазвичай виділяють дві стадії:

1. Стадія повільного зростання (перебігає зі зростаючою швидкістю). Перша стадія займає основну частину часу до руйнування (приблизно 90...99 %) і повністю описується термофлуктуаційною теорією руйнування твердих тіл, тобто формулою Журкова (5.3). На цій стадії відбувається нагромадження розірваних зв'язків, що приводить до утворення тріщин руйнування. Стадія повільного зростання визначає термін служби виробу.
2. Стадія швидкого зростання (перебігає зі сталою швидкістю, близькою до швидкості звуку в матеріалі). Зростання тріщини на другій стадії являє собою безактиваційний процес, пов'язаний зі швидкістю перерозподілу пружної енергії, тобто руйнування твердого тіла можливе в тому випадку, якщо енергія пружних напружень, створених у цій тілі, буде дорівнювати або перевищувати енергію утворення нової фази (тріщини).

Для опису другої стадії слід користуватися феноменологічною теорією Гриффітса, згідно якої зростання тріщини руйнування настає при досягненні зростаючою мікротріщиною критичних розмірів (рис. 5.12):

$$l_{\text{кр}} = \frac{2\alpha E}{\pi\sigma_{\text{кр}}^2},$$

де $l_{\text{кр}}$ – критична довжина мікротріщини, α – поверхневий натяг, E – модуль пружності, $\sigma_{\text{кр}}$ – границя молекулярної міцності.

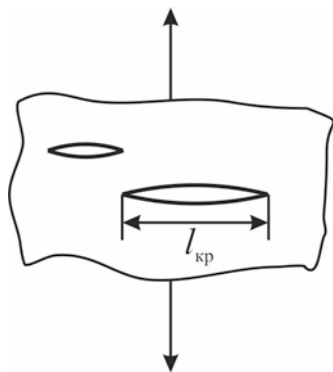


Рис. 5.12. Зростання тріщини руйнування

Отже, якщо довжина мікротріщини менша критичного значення, то руйнування матеріалу не відбуватиметься.

Міцність твердих тіл пропорційна їх поверхневій енергії, тобто поверхневому натягу. Отже, фактори, які спричиняють зменшення вільної поверхневої енергії, тобто зменшення роботи утворення нових поверхонь, знижують міцність тіла.

Модуль пружності й межа молекулярної міцності є сталими величинами для певного матеріалу ($E = \text{const}$, $\sigma_{\text{кр}} = \text{const}$). Поверхневий натяг твердого тіла є сталою величиною для певного середовища, але його можна змінювати, використовуючи поверхнево-активні речовини (ПАР). Зниження величини поверхневого натягу скорочує період підростання наявних у виробі мікротріщин до критичних розмірів.

Руйнування можна розглядати як процес утворення нових поверхонь – поверхонь тріщин і розламів. Адсорбція поверхнево-активних речовин зменшує роботу, необхідну для утворення нових поверхонь, і тим самим знижує опір руйнуванню. Розрізняють зовнішній і внутрішній адсорбційні ефекти.

Зовнішній спричиняється адсорбцією поверхнево-активних речовин на зовнішній поверхні твердого тіла, що приводить до зниження границі текучості¹ і коефіцієнта зміцнення². Знеміцнювальна дія ПАР пов'язана з наявністю мікротріщин на поверхні, які виникають у процесі деформації або були наявні ще до прикладання навантаження. ПАР фізично адсорбуються на поверхні тіла, впроваджуючись в усі дефекти, мігруючи до основи тріщини. У результаті, у тілі створюється великий тиск.

¹ Границя текучості – напруга, за якої починає розвиватися пластична (необоротна) деформація.

² Коефіцієнт зміцнення – відношення діючої напруги до фізичної або умовної границі текучості.

Внутрішній адсорбційний ефект виникає в результаті адсорбції поверхнево-активних речовин на поверхні дефектів усередині твердого тіла, наслідком чого є зниження міцності й крихкості.

Таким чином, критична довжина тріщини Гриффітса визначається, за інших рівних умов, природою матеріалу, який руйнується. Її можна змінювати тільки шляхом зміни параметрів зовнішнього середовища (α).

5.4. Підвищення стійкості виробів до механічних навантажень

Механічне руйнування твердого тіла обумовлене насамперед наявністю в матеріалі виробу дефектів – концентраторів механічних напруг і наявністю значних внутрішніх напруг.

У твердих тілах розрізняють наступні види механічних напруг:

1. Термомеханічні:

а) тимчасові – виникають в однорідному матеріалі за наявності у ньому теплових полів. Зі зникненням теплового поля тимчасові термомеханічні напруги також зникають. Значення механічної напруги в цьому випадку визначається як:

$$\sigma = \alpha \cdot E \cdot \Delta T ,$$

де α – температурний коефіцієнт лінійного розширення матеріалу; E – модуль пружності; ΔT – перепад температур у тілі.

б) залишкові – виникають у конструкціях, які складаються з різних матеріалів. Значення механічної напруги визначається:

$$\sigma = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} \Delta T ,$$

де $\Delta T = T_{\text{виготовлення}} - T_{\text{експлуатації}}$. Залишкові напруги ніколи не зникають.

2. Структурні:

а) механічні напруги невідповідності – викликаються невідповідністю кристалічних ґраток. У системі, яка складається з двох матеріалів з різними значеннями сталих кристалічних ґраток, одна ґратка стискається, а інша – розтягується (рис. 5.13). Довгі зв'язки утворити не можливо, і утворюються дислокації, які є концентраторами механічних напруг.

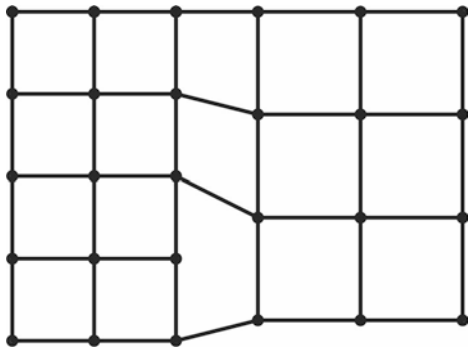


Рис. 5.13. Схема утворення дислокацій у кристалі

б) механічні напруги впровадження – виникають у твердому тілі при легуванні (дифузії або імплантації), тому що при введенні легувального матеріалу відбувається деформація кристалічних ґраток.

Підвищення надійності виробів, які зазнають впливу механічних навантажень, можна забезпечити, розробляючи заходи за трьома напрямками:

1. Зниження внутрішніх механічних напруг. Це забезпечується відпалом виробів, якщо під час їх виготовлення було отримано матеріал нерівноважного складу; використанням для виготовлення виробів однорідного за складом матеріалу; виключенням застосування комбінації матеріалів з різними коефіцієнтами лінійного розширення для виробів, які виготовляються високотемпературними процесами.

2. Усунення концентраторів механічних напруг. Найбільшу небезпеку із усіх дефектів такого роду являють концентратори (мікротріщини, подряпини тощо), розміщені на поверхні виробів, причому в першу чергу ті,

розміри яких наближаються до розмірів критичної мікротріщини Гриффітса. Враховуючи це, підвищення стійкості до розтягувальних навантажень можна одержати вдосконалюванням стану поверхні виробів шляхом травлення, оплавлення, створення іонообмінних шарів³.

3. Компенсація впливу зовнішніх розтягувальних напруг. Якщо в зовнішньому шарі матеріалу виробу, який містить велику кількість структурних дефектів, створити внутрішні стискні напруги, то вони частково можуть компенсувати зовнішнє розтягувальне навантаження. Такі умови створюються у результаті загартувань і утворення спеціальних іонообмінних шарів.

Контрольні запитання

1. Поясніть виникнення флуктуації енергії у твердому тілі.
2. Опишіть вплив флуктуації енергії на ймовірність розриву міжатомного зв'язку.
3. Чому розрив міжатомних зв'язків у ненавантаженому твердому тілі не призводить до його руйнування?
4. Опишіть вплив механічного навантаження на потенціальне поле атомів речовини.
5. У чому полягає сутність коефіцієнта перенапруження атомного зв'язку?
6. Опишіть механізм руйнування твердого тіла.
7. Запишіть рівняння для визначення часу безвідмовної роботи твердого тіла, до якого прикладене розтяжне навантаження (формула Журкова).
8. Перелічіть основні типи дефектів кристалічної ґратки.

³ Іонообмінна адсорбція – це оборотний процес стехіометричного обміну іонами між розчином електролітів і твердим тілом. Твердий адсорбент, практично нерозчинний у воді, поглинає з розчину іони одного заряду (катіони або аніони) і замість них віддає в розчин еквівалентну кількість інших іонів того ж заряду. Такий обмінний іонний процес аналогічний обмінним хімічним реакціям, але тільки протікає на поверхні твердої фази.

9. Дайте визначення поняття «концентратори механічних напружень».
10. Опишіть вплив динамічного навантаження на руйнування твердого тіла.
11. Опишіть вплив лінійно мінливого навантаження на руйнування твердого тіла.
12. Опишіть вплив циклюючого навантаження у вигляді меандру на руйнування твердого тіла.
13. Опишіть вплив циклюючого синусоїдного навантаження на руйнування твердого тіла.
14. Опишіть вплив ультрафіолетового випромінювання на механічне руйнування полімерів.
15. Наведіть стадії руйнування твердого тіла.
16. У чому полягає сутність феноменологічної теорії руйнування Гріффітса?
17. Поясніть роль поверхнево активних речовин у руйнуванні твердого тіла.
18. Перелічіть основні типи механічних напружень у твердому тілі.
19. У чому різниця між залишковими й тимчасовими термомеханічними напруженнями?
20. Наведіть способи підвищення надійності виробів, які зазнають впливу механічних навантажень.

6. ТЕХНІЧНА ДІАГНОСТИКА

При виготовленні виробів і їх експлуатації важливо знати не тільки їх характеристики в теперішній момент часу, але й передбачати технічний стан виробу в деякий майбутній відрізок часу, щоб можна було вчасно вжити заходів із запобігання відмов. Розв'язуванням усіх питань, пов'язаних з визначенням стану виробу й характеру його зміни у часі, займається технічна діагностика.

Технічна діагностика займається вивченням методів, які визначають дійсний стан виробу. При розгляді методів технічної діагностики слід звернути увагу на те, що при прогнозуванні майбутнього стану виробу можливий двоякий підхід:

1. Прогнозування майбутнього стану на підставі вивчення закономірностей явища, яке приводить до змінювання стану даного виробу.

2. Прогнозування майбутнього стану на підставі вивчення іншого явища або сукупності явищ, здатних дати інформацію про явище, яке спричиняє змінювання стану виробу.

Незалежно від підходу всі методи технічної діагностики можна розділити на руйнівні й неруйнівні.

До руйнівних методів діагностики слід віднести контрольні випробування й вимірювання, під дією яких виріб змінює свою якість. У результаті подібних випробувань не обов'язково має місце повне фізичне руйнування виробу, достатньо, щоб відбулося часткове вироблення його ресурсу або необоротна деградація його характеристик.

Неруйнівні методи містять у собі вимірювання й випробування, які, не змінюючи якість і параметри виробу, дають змогу по непрямим, побічних ознаках визначити приховані дефекти або які-небудь особливості, які приводять до потенційної ненадійності виробу.

Усю сукупність методів неруйнівної діагностики за глибиною діагнозу (за ступенем локалізації та ідентифікації дефекту) доцільно розділити на дві групи: локальної та інтегральної діагностики.

6.1. Руйнівні методи діагностики

Всі руйнівні методи діагностики являють собою випробування з навантаженням, яке провокує прискорений розвиток процесів руйнування й деградації у виробах з дефектами.

Оскільки для кожного механізму відмов i , отже, для кожного типу дефектів у виробі характерна певна домінуюча термодинамічна сила, то для правильної інтерпретації результатів діагностики й виявлення конкретного типу дефектів необхідно правильно вибирати відповідне контрольне випробування. У таблиці 6.1 для кожного механізму відмови й зношування наведені основні причини відмови й зазначені зовнішні фактори, які прискорюють процес зношування.

Насамперед необхідно звернути увагу на те, що для всіх механізмів відмови найбільш ефективним прискорювальним фактором є температура. Незалежно від типу дефектів у виробі тривалість його безвідмовної роботи можна описати рівнянням

$$t_{\text{відм}} = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (6.1)$$

вважаючи, що інші експлуатаційні впливи підтримуються на сталому рівні. У рівнянні (6.1) E_a – енергія активації процесу старіння й відмови, A – стала, значення якої залежить від механізму відмови й умов експлуатації, але не залежить від температури. Збільшення температури приводить до скорочення тривалості безвідмовної роботи виробу.

Таблиця 6.1

Механізми старіння й відмови виробів

Механізм старіння й відмови	Термін служби (τ)	Причини відмови й старіння	Зовнішні фактори, які прискорюють відмову
Дифузійний	$\frac{d^2 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}{\pi^2 D_0}$	Наявність у матеріалі виробу градієнта концентрації швидкодифундуючих частинок	Температура T
Електро-дифузійний (діелектричні матеріали)	$\frac{4 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}{\left(\frac{qZ}{kT} E\right)^2 D_0}$	Наявність у матеріалі рухливих іонів	Температура T ; електричне поле сталого струму E
Електро-дифузійний (провідникові матеріали)	$\frac{4 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}{\left(\frac{Z_{\text{еф}}}{kT} j \rho\right)^2 D_0}$	Наявність у матеріалі іонів із значним ефективним зарядом захоплення	Температура T ; густина сталого струму j
Термо-дифузійний	$\frac{4 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right)}{\left(\frac{Q^*}{kT^2} \nabla T\right)^2 D_0}$	Наявність у матеріалі виробу градієнта температури	Температура T ; градієнт температури ∇T
Термо-флуктуаційний	$\tau_a \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}$	Наявність у матеріалі виробу розтягувальних напруг, концентраторів механічних напруг	Температура T ; механічне навантаження (зовнішнє, термонапруга) σ
Корозійний	$A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \times \exp\left[-(RH)^\alpha\right]$	Наявність вологи на поверхні металу, забруднення металу домішками	Температура T ; електричне зміщення E ; вологість RH

Вплив навантаження на процес зношування прийнято оцінювати за допомогою коефіцієнта прискорення K_{Π} . Прискорювальний вплив температури зазвичай оцінюють щодо нормальних, заданих технічними умовами на виріб, умов експлуатації:

$$K_{\Pi} = \frac{t_{\text{вiдм}}(T_{\text{н}})}{t_{\text{вiдм}}(T_{\text{в}})} = \exp \left[\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_{\text{н}}} - \frac{1}{T_{\text{в}}} \right) \right],$$

де $T_{\text{н}}$ – температура нормальних умов експлуатації, $T_{\text{в}}$ – температура випробувань.

Незважаючи на різну природу дефектів, температурне навантаження спричиняє однакову реакцію для будь-якого механізму відмови. Разом із тим, слід враховувати, що значення коефіцієнта прискорення за фіксованого температурного навантаження однозначно визначається енергією активації процесів старіння. Оскільки різні процеси можуть мати однакові енергії активації, то по температурному впливу важко одержати об'єктивну інформацію про причини відмови через інтегральний характер цього навантаження. Однак, враховуючи, що деякі процеси старіння протікають тільки за певних комбінацій зовнішніх навантажень, термовитримку виробів без впливу електроенергії й вологи можна застосовувати для виявлення в матеріалі виробів градієнта концентрації швидкодифундуючих частинок і оцінки стійкості стану виробу до хімічних перетворень.

Для виявлення рухливих іонів у діелектриках слід використовувати випробування з комбінованим навантаженням: температура з електричним полем сталого струму. Таке навантаження забезпечується під час термопольових обробок виробів, причому температурне навантаження у цьому випадку носить допоміжний характер. Температура обробки має бути такою, щоб забезпечити достатню рухливість іонів у діелектрику. Електричне поле в досліджуваному матеріалі створюється прикладанням різниці потенціалів між нанесеними або накладеними електродами від

джерела зміщення сталого струму. Якщо в діелектрику є рухливі іони, то відбувається відмова виробу через перерозподіл електричного поля в матеріалі або через утворення дендритів. Збільшення електричного поля приводить до прискореного зношування виробу. Коефіцієнт прискорення випробувань під дією електричного поля визначається як:

$$K_{\Pi} = \left(\frac{E_B}{E_H} \right)^2 \exp \left[\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_H} - \frac{1}{T_B} \right) \right]$$

або за фіксованого температурного навантаження:

$$K_{\Pi} = \left(\frac{E_B}{E_H} \right)^2,$$

де E_H – нормальне значення електричного поля в діелектрику, E_B – напруженість електричного поля при випробуванні.

Необхідно відзначити, що у ряді випадків термопольові обробки можна віднести до неруйнівних методів діагностики, якщо під час їх проведення не утворюються дендрити, а утворення областей просторового заряду контролюється неруйнівними методами вимірювання. У цьому випадку нерівномірний розподіл іонів, який утворюється у діелектрику, можна повернути у вихідний стан шляхом додаткової термообробки.

Для виявлення дефектів, здатних викликати відмови провідників за рахунок електродифузійного масоперенесення, широко застосовують термоструміві тренування, які поєднують у собі два навантаження: температуру й густину сталого струму, який протікає через провідник. Як і у випадку термопольових обробок, тут температура сприяє підвищенню рухливості іонів у металі, основною рушійною силою масоперенесення є сила електронного захоплення, створена електричним струмом. За фіксованої

температури прискорення відмови обумовлюється збільшенням струмового навантаження:

$$K_{\Pi} = \left(\frac{j_B}{j_H} \right)^2.$$

Для визначення можливості відмови виробів під впливами розтягувальних напруг застосовують різного роду випробування, такі як:

1. Термоцикування – періодична зміна температурного навантаження. Змінюючи температуру в діапазоні від -60 до $+125$ °C, змінюємо значення термомеханічних напруг у матеріалі випробуваного виробу.
2. Циклічне електричне навантаження.
3. Вібраційне навантаження на фіксованій частоті ($f = \text{const}$), на декількох фіксованих частотах (f_1, f_2, \dots, f_n) або на змінній частоті в певному діапазоні ($f = \text{var}$), при цьому максимальний вплив буде на резонансній частоті.
4. Ударне навантаження – прикладання імпульсного односпрямованого механічного навантаження величиною $50g \dots 100g$.
5. Лінійне навантаження – прикладання механічного навантаження величиною $500g \dots 30000g$; випробування проводиться в центрифугі в трьох площинах.
6. Акустичне навантаження; діє у всіх напрямках, тому не потребує орієнтації випробуваного об'єкта в просторі. Відмінність механічного впливу ударно-вібраційних навантажень і акустичних шумів полягає в тому, що в першому випадку механічний вплив на прилад передається елементам його конструкції через точки кріплення. Тому навантаження в цьому випадку має певну спрямованість, у результаті якої елементи конструкції залежно від їх положення щодо напрямку ударно-вібраційного впливу, будуть зазнавати різного ступеня навантаження.

У випадку акустичних шумів механічних впливів зазнають рівною мірою всі елементи без яких-небудь ослаблень.

Суть усіх цих випробувань у тому, щоб створити у виробі або його окремих елементах підвищені механічні напрути, причому вони мають бути нижчі, ніж межа міцності конструкції. Якщо в матеріалі виробу є дефекти – концентратори механічних напруг або значні залишкові внутрішні напруження, то за подібних випробувань дефектні вироби виходять із ладу на ранніх стадіях. Слід зазначити, що механічні випробування, у силу специфіки процесу руйнування, виробляють ресурс навіть надійних виробів, тому вони неприпустимі за 100 % контролю продукції.

Корозійну стійкість виробів зазвичай визначають, проводячи кліматичні випробування з електричним навантаженням або без нього. До кліматичних випробувань відносять:

1. Випробування в камері тепла й вологи (випробування проводять за температури $T = 90...100^{\circ}\text{C}$ й відносної вологості $RH = 90...99\%$ протягом 2...4 діб).
2. Випробування в атмосфері туману.
3. Випробування в атмосфері морського туману.
4. Тропічні випробування (проводять за температури $T = 20^{\circ}\text{C}$ й відносної вологості $RH = 100\%$).
5. Випробування на біологічні фактори – випробування на вплив грибків, мікробів, продуктів життєдіяльності комах і тварин.

Саме ці випробування забезпечують необхідні умови для утворення корозійної комірки на незахищеній поверхні металу. Для прискорення окисно-відновних процесів при корозії обробку виробів у вологому середовищі допускається проводити за підвищених температур.

6.2. Локальні методи неруйнівної діагностики

Методи локальної діагностики дають змогу встановити локально зону виникнення дефекту, а також виділити одну з можливих причин його виникнення. Всі методи локальної неруйнівної діагностики умовно поділяють на дві групи: до першої групи слід віднести методи локального вимірювання спеціально обраних характеристик електромагнітних, теплових та інших полів, які дають змогу визначити наявність неоднорідностей магнітної й діелектричної проникностей, утворення об'ємних зарядів, провідних перемичок, ізоляційних прошарків тощо; до другої групи слід віднести методи дефектоскопії, засновані, як правило, на оцінювання результатів взаємодії різних випромінювань із матеріалом контрольованого виробу, тобто визначається реакція досліджуваного об'єкта на вплив зовнішніх полів.

6.2.1. Методи реєстрації внутрішніх полів матеріалу виробу

Серед методів першої групи особливу увагу слід звернути на теплові, магнітні та електростатичні методи контролю.

І. Теплові методи контролю засновані на наявності певного зв'язку між тепловим потоком і температурним градієнтом, який виникає за наявності дефектів у досліджуваних об'єктах. Зазвичай серед теплових методів контролю прийнято розрізняти активні та пасивні.

Особливість активного методу полягає у використанні зовнішнього джерела теплової енергії для формування режимів стаціонарного й динамічного нагрівання з наступним дослідженням теплового поля. Такі дефекти, як тріщини у матеріалі виробу, раковини, відсутність зв'язку між окремими елементами клеєних матеріалів тощо, спотворюють характер поширення тепла в об'єктах, викликаючи в зоні дефекту підвищення або зниження температури (рис. 6.1).

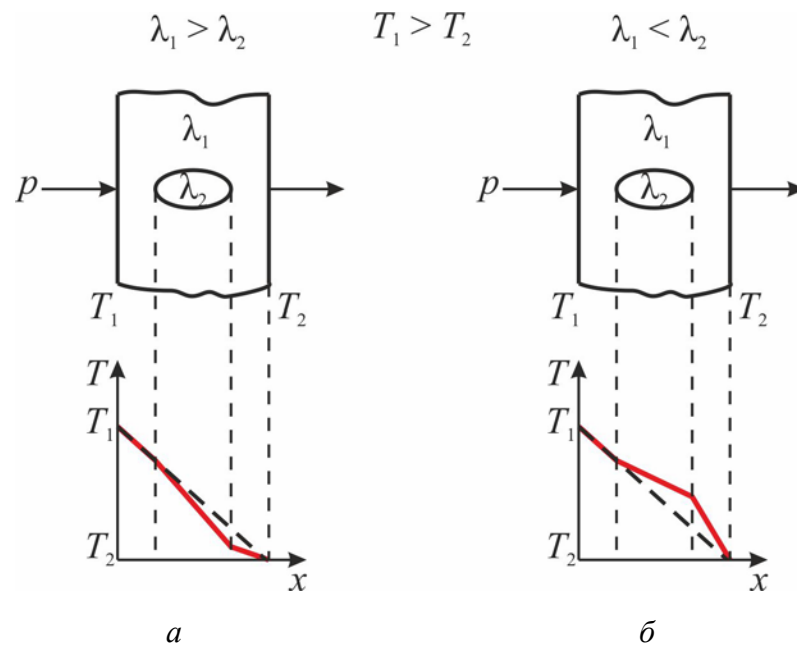


Рис. 6.1. Поширення тепла у дефектних матеріалах: p – тепловий потік потужністю p ; λ_1 , λ_2 – теплопровідності матеріалу й дефекту, відповідно

Якщо $\lambda_1 > \lambda_2$ (рис. 6.1, *a*), то дефект являє собою газове включення, якщо ж $\lambda_1 < \lambda_2$ (рис. 6.1, *б*), то – металеве.

У разі пасивних теплових методів реєструють теплове випромінювання об'єктів під час їх функціонування у робочому або спеціально обраному контрольному режимі. Застосування пасивних методів можливе лише в тому випадку, коли теплове випромінювання об'єкта перевищує тепловий фон навколишнього середовища. Разом з тим, пасивний метод теплового контролю дає змогу проводити діагностику стану виробів під час їх експлуатації.

Можливості теплових методів контролю та їх точність визначається способом вимірювання температури поверхні виробу. Зазвичай температуру тіла визначають за термометричними характеристиками: лінійному розширенню тіл, змінюванні електричного опору провідникових і напівпровідникових матеріалів, термоелектричним явищам, змінюванні кольору або яскравості спеціальних покриттів, інтенсивності світлового й інфрачервоного випромінювання.

II. Магнітні методи контролю зазвичай застосовуються для неруйнівного контролю виробів з феромагнітних матеріалів, які перебувають у намагніченому стані. Суть методу така: магнітний потік у бездефектній частині виробу не змінює свого напрямку; якщо ж на його шляху зустрічаються ділянки зі зниженою магнітною проникністю, наприклад, дефекти у вигляді розриву суцільності металу (тріщини, раковини, неметалічні включення тощо), то частина силових ліній магнітного поля виходить із виробу назовні й входить у нього назад, при цьому виникають місцеві магнітні полюси (N та S) і, як наслідок, магнітне поле над дефектом. Таким чином, наявність внутрішніх дефектів або зміна магнітних характеристик спричиняє локальне викривлення магнітного поля усередині й на поверхні досліджуваного зразка в порівнянні з еталоном, який не містить дефектів.

Найбільша ймовірність виявлення дефектів досягається у випадку, коли площа дефекту становить кут 90° з напрямком намагнічувального поля (магнітного потоку) (рис. 6.2). Зі зменшенням цього кута чутливість знижується й за кутів суттєво менших 90° дефекти можуть бути не виявлені. Тому магнітну діагностику необхідно проводити у двох напрямках.

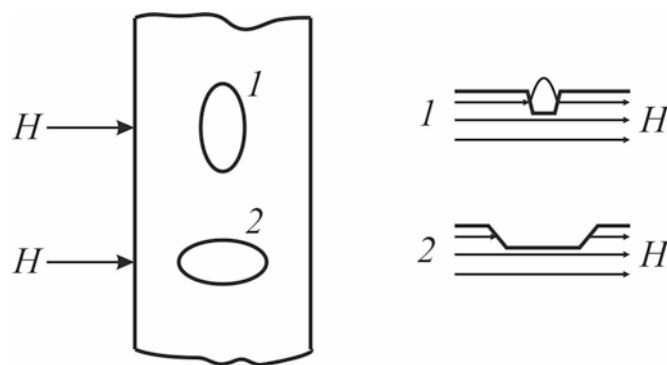


Рис. 6.2. Вплив дефектів структури матеріалу виробу на силові лінії магнітного поля

Для проведення магнітної діагностики використовують наступні методи:

1. Магнітопорошковий метод: на поверхню виробу насипають феромагнітний порошок. Оскільки магнітне поле над дефектом неоднорідне, то на частинки феромагнітного порошку, які потрапили в це поле, діє сила, що прагне затягти їх у місце найбільшої концентрації магнітних силових ліній, тобто до дефекту. Частинки в області поля дефекту намагнічуються й притягаються одна до одної як магнітні диполі під дією сили так, що утворюють ланцюжкові структури, орієнтовані по магнітних силових лініях поля. Ці ланцюжки не струшуються з поверхні виробу, і їх можна виявити при зоровому аналізі. Даний метод дає змогу визначати наявність тріщин і мікротріщин на глибині до 1,5...2 мм від поверхні. Через необхідність проводити зоровий аналіз метод застосовується у малотиражному виробництві.
2. Магнітографічний метод: полягає в намагнічуванні зони контрольованого матеріалу разом із притиснутим до його поверхні еластичним магнітоносієм (магнітною стрічкою). На магнітоносії фіксуються поля розсіювання, які виникають у місцях дефектів. Зчитування магнітних відбитків полів дефектів з магнітної стрічки здійснюється в дефектоскопах. Метод виявляє дефекти типу порушення суцільності матеріалу виробів з феромагнітних матеріалів при їх товщині від 1 до 18 мм.
3. Ферозондовий метод: заснований на вимірюванні ферозондами напруженості магнітного поля, у тому числі й магнітних полів розсіювання, які виникають у зоні дефектів. Даний метод застосовується для виявлення поверхневих і підповерхневих (глибиною до 10 мм) дефектів типу порушення суцільності матеріалу, для контролю якості структури й геометричних розмірів виробів, а також для визначення ступеня розмагніченості виробів після магнітного контролю. Ферозондовий метод можна застосовувати на виробках будь-яких розмірів і форм, якщо

відношення їх довжини до найбільшого розміру в поперечному напрямку і їх магнітні властивості дають змогу намагнічування до ступеня, достатнього для створення магнітного поля розсіювання дефекту, яке виявляється за допомогою перетворювача.

4. Вихорострумний метод: у будь-якому провідному матеріалі під дією змінного магнітного поля виникає вихровий струм (струм Фуко). Значення цього струму визначається провідністю матеріалу й напруженістю магнітного поля. Тобто за допомогою вихрових струмів можна оцінити однорідність матеріалу по провідності. Таким чином, вихорострумний метод заснований на аналізі взаємодії зовнішнього електромагнітного поля з електромагнітним полем вихрових струмів, які наводяться в об'єкті контролю зовнішнім полем. Цей метод застосовується для виявлення аномалій електричної, рідше магнітної, провідності або локальних змін рівня електричних втрат в окремих ділянках виробів. Аномалії електропровідності, викликані наявністю сторонніх домішок, відхиленням у хімічному складі, структурі речовини, а також відхилення в геометричних розмірах викликають зміну повної провідності котушок, які живляться змінним струмом. Електромагнітне поле цих котушок є джерелом вихрових струмів, які наводяться у виробі, тобто в місці розташування дефекту струми Фуко будуть менші, ніж у бездефектному матеріалі. Вихорострумний метод має два основні обмеження: по-перше, його застосовують тільки для контролю електропровідних виробів (металів, стопів, напівпровідників); по-друге, він має малу глибину контролю, пов'язану з особливостями проникнення електромагнітних хвиль в об'єкт контролю (електромагнітні хвилі проникають в об'єкт на глибину скін-шару, який для металів становить кілька мікрометрів).

III. Метод електростатичного контролю застосовується для виявлення областей просторового заряду в діелектричних матеріалах. Найпоширеніший спосіб контролю – метод вібрувального зонда (метод Кельвіна). Цей спосіб дає змогу визначити характер і локалізацію зарядів, тобто виміряти величину поверхневого потенціалу та його розподіл уздовж поверхні матеріалу.

Схему установки наведено на рис. 6.3.

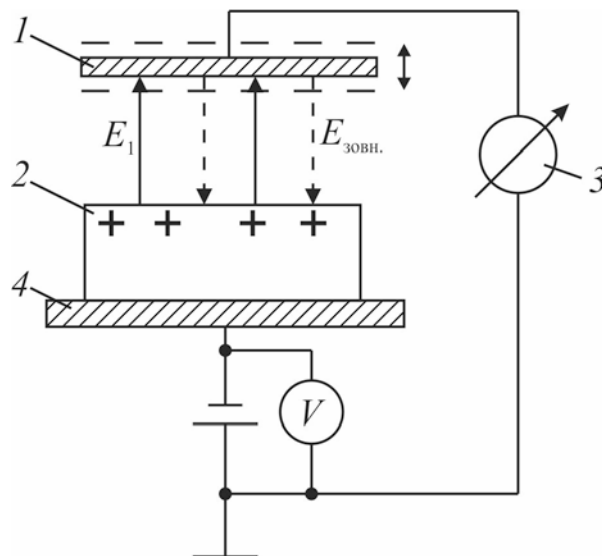
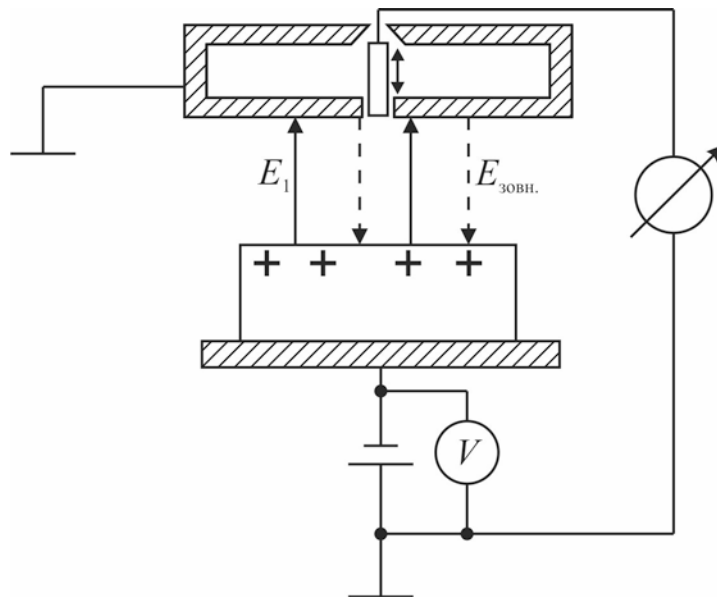


Рис. 6.3. Вимірювання поверхневого потенціалу методом вібрувального зонда:

1 – верхній вібрувальний електрод; 2 – досліджуваний матеріал; 3 – вимірювач струму в колі; 4 – нижній електрод

За допомогою спеціального пристрою викликають коливання верхнього електрода 1 з певною частотою. На цьому електроді індукується заряд, протилежний за знаком заряду поверхні матеріалу 2. Оскільки електрод коливається, то змінюється відстань між досліджуваним зразком і електродом та поле в зазорі E_1 . Періодичне змінювання напруженості поля в зазорі спричиняє періодичне змінювання значення заряду, який індукується на вібруючому електроді. Тоді по колу, у яке включено вимірювач 3, буде протікати змінний струм, частота якого збігається із частотою механічних коливань електрода. До нижнього електрода 4 прикладають відому напругу, яку можна плавно регулювати й вимірювати звичайним вольтметром. При

Для вимірювання розподілу ефективної густини заряду або поверхневого потенціалу уздовж поверхні матеріалу застосовують зонди малого перерізу (одиниці й десятки частки міліметра). Вони дають змогу вимірювати поверхневий потенціал в околі точки, над якою розташований зонд. За допомогою спеціального пристрою можна пересувати зонд уздовж поверхні зразка, скануючи розподіл потенціалу. Схему такого приладу наведено на рис. 6.4.



Зонд оточують заземленим охоронним електродом, який дає змогу зробити поле в області розташування зонда приблизно однорідним (без нього силові лінії «згущувалися» би на зонді, вносячи похибки в результати вимірювання, а за високих значень поверхневого потенціалу на гострих краях

вимірювального зонда міг би розвинути коронний розряд. Іони, які утворюються при цьому, осідаючи на матеріалі, викликали б неконтрольоване змінювання поверхневого заряду).

6.2.2. Методи дефектоскопії по реакції виробу на випромінювання

Серед методів контролю, які відносять до другої групи неруйнівних методів локальної діагностики, особливу увагу приділяють акустичній, капілярній, радіочастотній і радіаційній дефектоскопії.

I. Акустична дефектоскопія заснована на тому, що неоднорідності й дефекти структури матеріалу, відхилення геометричних розмірів і форми виробу приводять до аномалій у поширенні й відбиванні звукового або ультразвукового сигналу. У зв'язку із цим вимірювання інтенсивності пропущеного або відбитого сигналу досліджуванним виробом, оцінювання ступеня ослаблення цього сигналу, оцінювання швидкості поширення акустичного сигналу, змінювання його форми й фази можуть бути використані для аналізу дефектності виробів. Для акустичного контролю зазвичай використовують діапазон частот від 50 Гц до 50 МГц, що дозволяє з високою точністю виявляти різноманітні дефекти зі значним розкидом геометричних розмірів. Акустична дефектоскопія зазвичай використовується для виявлення тріщин, раковин та інших порушень суцільності, а також для виявлення неоднорідності структури, щільності в об'ємі й на поверхні матеріалу виробів. Ця дефектоскопія може бути застосована для контролю геометричних розмірів виробів, характеру заповнення внутрішніх порожнин, стану межі поділу матеріалів з різною щільністю або структурою, а також для виявлення мікропористості.

Залежно від типу сигналу й способу його підведення до досліджуваного об'єкта розрізняють:

1. Тіньову діагностику: при цьому методі ультразвукові коливання, зустрівши на своєму шляху дефект, відбиваються у зворотному напрямку

(рис. 6.5). Оскільки акустичні властивості дефекту відрізняються від акустичних властивостей основного матеріалу, то в області дефекту буде відбуватися зменшення енергії ультразвукових коливань або зміна фази ультразвукових коливань, які обгинають дефект. Таким чином, дефект утворює тінь, яка відповідає його перерізу. Прив'язуючи імпульси до координат об'єкта, можна виявити місцезнаходження дефекту. Однак даний метод не дає змоги визначити глибину залягання дефекту.

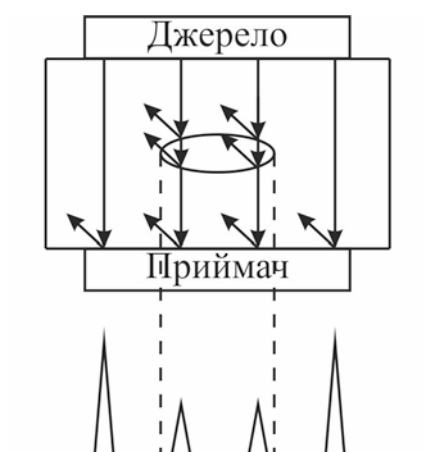


Рис. 6.5. Принцип тіньової діагностики

2. Лунолокаційну діагностику: метод заснований на посиланні у виріб коротких імпульсів ультразвукових коливань і реєстрації інтенсивності й часу приходу луносигналів, відбитих від несуцільностей (дефектів) (рис. 6.6). Для контролю виробу датчик лунодефектоскопа сканує його поверхню. Метод дозволяє виявляти поверхневі й глибинні дефекти з різною орієнтацією.

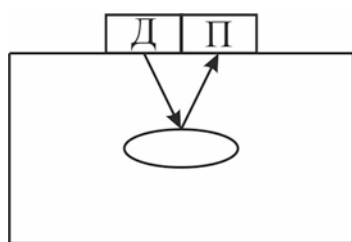


Рис. 6.6. Принцип лунолокаційної діагностики

3. Імпедансну діагностику: принцип роботи заснований на визначенні відмінності повного механічного опору (імпедансу) дефектної ділянки у

порівнянні з доброякісною, для чого контрольована поверхня сканується за допомогою двох п'єзoeлементів, один з яких збуджує коливання в матеріалі, а інший сприймає коливання. Імпедансні дефектоскопи призначені для виявлення дефектів, розшарувань, пористості й порушення цілісності композитних матеріалів і стільникових структур.

4. Резонансну діагностику: метод заснований на визначенні власних резонансних частот пружних коливань (частотою 1...10 МГц) при збудженні їх у виробі. Цим методом вимірюють товщину стінок металевих і деяких неметалічних виробів. За можливості вимірювань з однієї сторони похибка вимірювань становить близько 1 %. Крім того, за допомогою резонансної дефектоскопії можна виявляти зони корозійного ураження.
5. Акустико-емісійну діагностику: метод контролю заснований на прийманні й аналізі хвиль акустичної емісії¹, які виникають у виробі при розвиванні тріщин у процесі його навантаження. Ефект акустичної емісії може використовуватися для визначення утворення дефектів на початковій стадії руйнування конструкції. Основний принцип діагностики полягає в пасивному зборі інформації з безлічі звукових (і ультразвукових) датчиків, та її обробці для наступного визначення ступеня зношування конструкції.

II. Капілярна дефектоскопія заснована на проникненні індикаторного матеріалу – пенетранта – у капіляри досліджуваних виробів і його контрасті в оптичному випромінюванні, а в деяких випадках в електромагнітних і електричних полях. Особливість капілярного ефекту дозволяє виявити в матеріалі виробу тільки відкриту пористість і поверхневі дефекти типу тріщин і подряпин. Глибина дефектів, які виявляються капілярною дефектоскопією, має значно перевищувати їх ширину. Якщо ширина поверхневого пошкодження більше його глибини, то пенетрант легко

¹ Акустична емісія – явище виникнення й поширення пружних коливань (акустичних хвиль), під час деформації напруженого матеріалу.

заповнює це пошкодження і так само легко видаляється з нього. Такі дефекти, як правило, цим методом не виявляються.

Процес виявлення дефектів капілярним методом розділяється на 5 стадій:

1 стадія – попереднє очищення поверхні. Щоб барвник міг проникнути в дефекти на поверхні, її попередньо слід очистити водою або органічним очисником. Усі забруднюючі речовини (оливи, іржа тощо), будь-які покриття (лакофарбові, металізація) мають бути вилучені з контрольованої ділянки. Після цього поверхня висушується, щоб усередині дефекту не залишалося води або очисника.

2 стадія – нанесення барвного пенетранта. Пенетрант, зазвичай червоного кольору, наноситься на поверхню шляхом розпилення, кистю або зануренням об'єкта у ванну, для гарного просочення й повного покриття пенетрантом, як правило, за температури 5...50 °C, на час 5...30 хв. Завдяки особливим якостям, які забезпечуються добром певних фізичних властивостей пенетранта: поверхневого натягу, в'язкості, густини, він, під дією капілярних сил, проникає в дрібні дефекти, які мають вихід на поверхню об'єкта контролю.

3 стадія – видалення надлишків пенетранта. Надлишок пенетранта видаляється протиранням серветкою, промиванням водою або тим же очисником, що й на стадії попереднього очищення. При цьому пенетрант має бути вилучений з поверхні, але ніяк не з порожнини дефекту. Далі поверхня висушується серветкою без ворсу або струменем повітря. Використовуючи при цьому очисник є ризик вимивання пенетранта й неправильної його індикації.

4 стадія – нанесення проявника. Після просушки відразу ж на об'єкт наноситься проявник, зазвичай білого кольору, тонким рівним шаром. Проявник розчиняє барвник, який перебуває усередині дефекту, і за рахунок дифузії «витягає» пенетрант, що залишився в дефекті, на поверхню об'єкта контролю.

5 стадія – контроль. Інспектування об'єкта починається безпосередньо після закінчення процесу проявлення й закінчується згідно з різними стандартами не більш, ніж через 30 хв. Інтенсивність фарбування дає інформацію про глибину дефекту: чим блідіше фарбування, тим дрібніший дефект. Індикаторні сліди у вигляді ліній вказують на тріщини або подряпини, окремі крапки – на пори. Після проведення контролю проявник видаляється водою або очисником.

III. Радіохвильова дефектоскопія дає змогу виявити порушення суцільності й структури тіл за аналізом проходження, відбивання, поглинання й розсіювання радіохвиль. Радіохвильові методи засновані на взаємодії електромагнітного поля в діапазоні довжин хвиль від 1 до 100 мм із об'єктом контролю, перетворенні параметрів поля в параметри електричного сигналу й передаванні на реєструючий прилад або засоби оброблення інформації. Для аналізу результатів контролю радіохвильовим методом слід знати основні електричні й магнітні характеристики досліджуваних матеріалів.

IV. Радіаційна дефектоскопія базується на просвічуванні об'єктів рентгенівським або гамма-випромінюванням, потоком нейтронів, протонів або електронів із безпосередньою або наступною реєстрацією тіньового зображення на фотоплівці або на спеціальному флуоресціюючому або телевізійному екрані. Можливості виявлення дефектів різними методами залежать від виду випромінювання, його енергії й технічних характеристик використовуваного устаткування. Однією з найбільш важливих характеристик є проникна здатність, яка залежить від поглинання випромінювання матеріалом виробу. Радіаційні методи неруйнівного контролю призначені для виявлення мікроскопічних порушень суцільності матеріалу контрольованих об'єктів, які виникають при їх виготовленні (тріщини, включення, раковини тощо).

Поглинання рентгенівського й гамма-випромінювання залежить від густини опромінюваної речовини та її атомного номера. Чим вища густина

речовини та її атомна вага, тим менш прозорий матеріал для рентгенівського випромінювання.

Поглинання нейтронного потоку в матеріалах обумовлене іншим характером взаємодії, ніж у рентгенівського випромінювання, тому ступінь прозорості матеріалів для нейтронного потоку буде іншою, що дозволяє суттєво розширити можливості радіаційних методів контролю виробів.

Для дефектоскопії виробів використовуються потоки легких і важких заряджених частинок: електронів, позитронів, протонів і багатозарядних іонів. Крім звичайних дефектів структури речовини, дефектоскопія з використанням потоку заряджених частинок дає змогу контролювати розподіл електричних потенціалів у діелектриках і високоомних напівпровідниках за рахунок взаємодії частинок з об'ємними зарядами в матеріалі.

V. Течошування – це вид випробувань на герметичність, заснований на реєстрації речовин, які проникають через течі.

Досліджуваній виріб поміщають в індикаторну речовину й піддають впливу підвищеного тиску. Потім за нормального тиску досліджують вихід індикаторної речовини з дефектів виробу. Як індикаторні, зазвичай, застосовують речовини з малою молекулярною масою, які не взаємодіють з матеріалом об'єкта й речовиною всередині нього.

Методи контролю герметичності розділяють на три групи, залежно від виду застосовуваних індикаторних речовин:

1. Гідравлічні (або рідинні), коли як індикаторну речовину використовують рідину (наприклад, оливу, воду, гас). До гідравлічних методів відносять гідростатичний та бульбашковий. Гідростатичний метод заснований на реєстрації параметрів індикаторної рідини, яка проникає під тиском у наскрізні дефекти виробу. При цьому методі у виріб заливають рідину й створюють надлишковий тиск. Після певної витримки проводиться огляд, герметичність визначається за наявністю крапель на контрольованій поверхні. Для кращої індикації витоків на зовнішню поверхню

контрольованого виробу попередньо наносять рівномірний шар крейдової обмазки й висушують. На крейдовій обмазці плями гасу або оливи найбільш помітні. Оптимальний час витримки – 10...15 хв. За бульбашкового методу контрольований виріб заповнюють повітрям або азотом під надлишковим тиском. На зовнішню поверхню наносять рідку індикаторну речовину. За наявності теч газ, проникаючи назовні, утворює в ній бульбашки. Як індикаторні рідини застосовують пінні емульсії.

2. Газогідравлічні, коли як індикаторну речовину використовують газ (наприклад, повітря), а рідина відіграє роль допоміжного середовища при визначенні місця витоку газу. При газогідравлічному методі у виробі, який перевіряється, створюється надлишковий тиск і його занурюють у ванну з рідиною. Визначаючи діаметр бульбашок газу, час від їхньої появи до відриву, підраховують орієнтовно об'єм витоку газу. Для підвищення точності методу час перевірки доводять до 30 хв.

3. Газові, коли як індикаторну речовину використовують газ (аргон, гелій, повітря тощо). З газових методів широко застосовуються манометричний, іонізаційний та мас-спектрометричний методи. Манометричний метод заснований на змінюванні тиску в контрольованій ємності внаслідок витоку газу через дефекти. Іонізаційний метод заснований на визначенні концентрації індикаторного газу в газі носії за допомогою іонізаційного детектора. Як індикаторний газ використовують гелій, водень, метан. При пошуку теч у вакуумі застосовують іонізаційний вакууметр. Скануючи їм по поверхні виробу, визначають місце й величину течі індикаторного газу з ємності. Мас-спектрометричний метод є одним з найбільш чутливих і універсальних при контролі герметичності конструкцій. Він заснований на реєстрації іонів індикаторного газу (гелію), що потрапив у вакуумну камеру течешукача через наскрізні дефекти об'єкта.

6.3. Інтегральні методи діагностики

Методи інтегральної діагностики дають змогу виявити потенційно ненадійні вироби, однак без спеціальних прийомів розшифрування не можна однозначно встановити природу дефекту або локалізувати його місце розташування у виробі. В основу методів інтегральної діагностики покладено вимірювання таких електричних характеристик і параметрів виробу, значення яких однозначно визначаються наявністю у виробі дефектів. Такі параметри прийнято називати інформативними.

Необхідно звернути увагу на існування певного кореляційного зв'язку між якістю виробу і його електричними характеристиками. Це дасть змогу вибрати найбільш чутливі до дефектів параметри, однак, як інформативні слід вибирати ті, які слабо залежать від геометрії виробу, причому слід пам'ятати, що різні дефекти по-різному можуть впливати на електричні характеристики виробу, тому якість виробу доводиться оцінювати не одним, а декількома інформативними параметрами. Наприклад:

I. Інформацію про наявність газових включень в ізоляції виробів, які в більшості випадків є причиною відмов високовольтних конструкцій, можна одержати:

1. За наявністю часткових розрядів. Оскільки електрична міцність газового включення менша електричної міцності рідкого або твердого діелектрика, то пробій у першу чергу буде відбуватися саме в газовому включенні (утворюється стример – іонізований канал у газі). На вхід системи подають синусоїдальний сигнал. Якщо в діелектрику є газові включення, то на вихідній синусоїді будуть спостерігатися сплески напруги (рис. 6.7). По вихідному сигналу можна робити висновки про процеси, які перебігають у газовому проміжку. Напруга, за якої з'являються сплески (розряди в газовому включенні), дає інформацію про природу газу. Кількість імпульсів відповідає кількості газових включень.

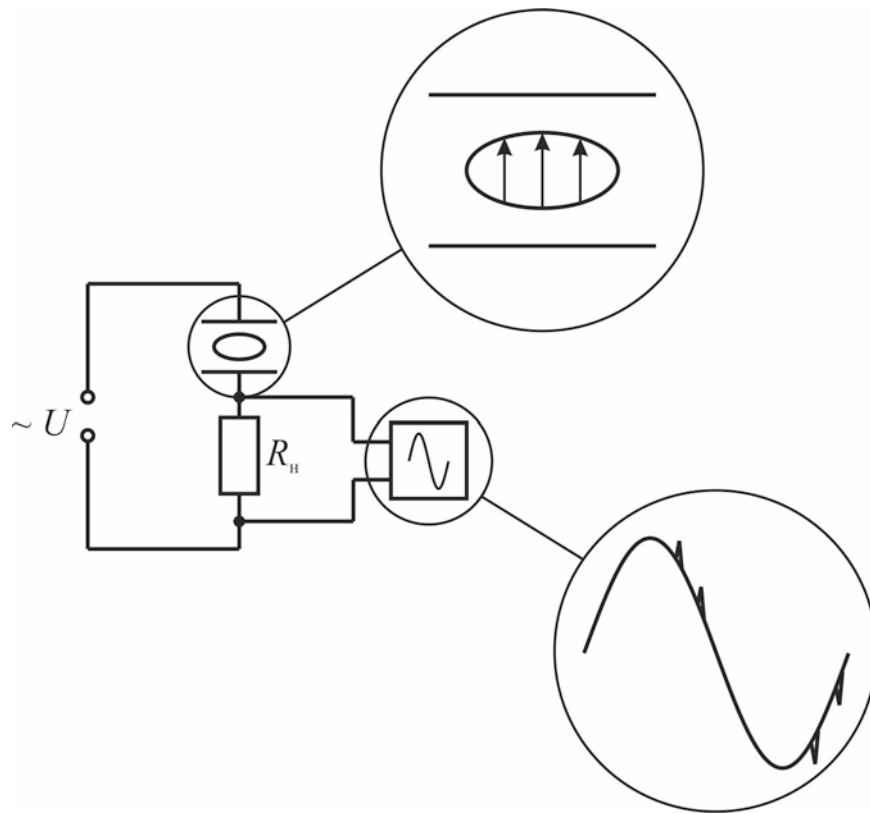


Рис. 6.7. Схема виявлення газових включень в діелектриках

2. За наявності діелектричних втрат у матеріалі ізоляції, обумовлених іонізаційними процесами (рис. 6.8). Цей вид втрат характерний тільки для газових діелектриків. Так як кожний газ іонізується за певного потенціалу, то можна встановити не тільки факт наявності газового включення в матеріалі ізоляції, але й тип газу. Оскільки в газовому включенні кількість газу обмежена, то після певного потенціалу $\text{tg}\delta$ буде зменшуватися. Залежно від кількості газових включень, змінюється максимальне значення $\text{tg}\delta$.

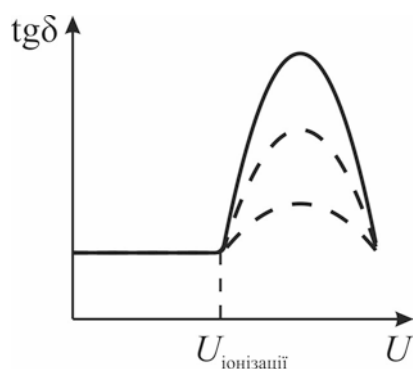


Рис. 6.8. Іонізаційні втрати у діелектрику

II. Про наявність підвищеного вмісту іонів у діелектрику можна об'єктивно судити за значенням тангенса кута діелектричних втрат, вимірюваного за умов, коли основний внесок вносять втрати, обумовлені переміщенням вільних носіїв заряду:

$$\operatorname{tg}(\delta) = \frac{1}{\omega C R_{\text{в}}} = \frac{1}{\omega \cdot \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{l} \cdot \rho \frac{l}{S}} = \frac{1}{\omega \varepsilon \varepsilon_0 \rho} = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon \varepsilon_0},$$

де $R_{\text{в}}$ – опір витікання; ω – кругова частота прикладеного поля; S – площа діелектрика; l – товщина діелектрика; σ – провідність діелектрика.

Оскільки на високих частотах інформації про дефекти майже немає ($\operatorname{tg} \delta$ слабо залежить від частоти), то вимірювання проводять в області низьких частот (рис. 6.9).

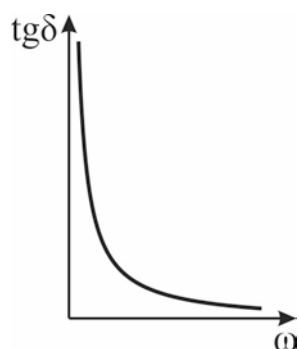


Рис. 6.9. Частотна залежність втрат у діелектрику

III. Наявність вологи й неоднорідностей в ізоляції легко встановити за зміною із часом значення опору ізоляції після прикладання напруги сталого струму. Основні показники опору ізоляції такі:

1. Опір ізоляції сталому струму $R_{\text{із}}$. Наявність грубих внутрішніх і зовнішніх дефектів (ушкодження, зволоження, поверхневе забруднення) знижує опір ізоляції. Визначення $R_{\text{із}}$ проводиться методом вимірювання струму витікання, який проходить через ізоляцію, за прикладання до неї випрямленої напруги.

2. Коефіцієнт абсорбції. Найкраще визначає зволоження ізоляції. Коефіцієнт абсорбції – це відношення виміряного опору ізоляції через 60 секунд після прикладання напруги мегаомметра (R_{60}) до виміряного опору ізоляції через 15 секунд (R_{15}) – $K_a = \frac{R_{60}}{R_{15}}$. Якщо ізоляція суха, то коефіцієнт абсорбції значно перевищує одиницю (за сухої ізоляції R_{60} на 30...50 % більше, ніж R_{15}), у той час як у вологої ізоляції коефіцієнт абсорбції близький до одиниці. Значення коефіцієнта абсорбції може відрізнятися (убік зменшення) від заводських даних не більш, ніж на 20 %, а його значення має бути не нижче 1,3 за температури 10...30 °С. При невиконанні цих умов виріб підлягає сушінню.
3. Коефіцієнт поляризації. Описує здатність заряджених частинок і диполів у діелектрику переміщатися під дією електричного поля, що визначає ступінь старіння ізоляції. Цей коефіцієнт також має значно перевищувати одиницю. Коефіцієнт поляризації – це відношення виміряного опору ізоляції через 600 секунд після прикладання напруги мегаомметра (R_{600}) до виміряного опору ізоляції через 60 секунд (R_{60}) – $K_{\Pi} = \frac{R_{600}}{R_{60}}$.

IV. Останнім часом для аналізу якості діелектрика, межі поділу діелектрик–метал і виявлення рухливих іонів широко використовують термостимульовані процеси, зокрема, метод термостимульованих струмів деполяризації. Цей метод заснований на тому, що в діелектриках, які зазнали попередньому впливу сильного електричного поля, нагрівання приводить до появи термостимульованих струмів деполяризації, за яких зникає залишкова поляризація, обумовлена наявністю дефектів структури й неоднорідностей. Тобто, кристал з іонними або електронними дефектами поляризується за підвищеної температури і потім охолоджується за ввімкненого поля. У результаті більша частина локалізованих дефектів виявляється поляризованою, а сама поляризація – «замороженою». Нагріваючи потім досліджуваний кристал багаторазовими циклами (поступово підвищуючи

температуру в циклах), можна послідовно «розморозити» і деполяризувати спочатку низькоенергетичні, а потім і більш високоенергетичні мікроскопічні центри поляризації. Розроблені методи, які дозволяють по струмах деполяризації обчислити концентрації домішкових центрів у діелектриках і глибини їх залягання (енергії активації).

Метод складається з 4-х етапів:

1. До досліджуваного зразка, який перебуває за деякої початкової температури T_1 , прикладають стале електричне поле E_1 .
2. Зразок, який перебуває під дією поля E_1 , охолоджують до низької температури T_2 .
3. Утримуючи температуру на рівні T_2 , змінюють значення електричного поля до значення E_2 .
4. Досліджуваний зразок нагрівають із сталою швидкістю у полі E_2 і записують виникаючий електричний струм як функцію температури.

Якщо $E_2 = 0$, то на останньому етапі відбувається температурно-стимульований перехід від стану, поляризованого полем E_1 , до рівноважного неполяризованого стану. У цьому випадку, якщо вільні заряди в зразку відсутні або їх перенос заборонений, температурні залежності вимірюваних струмів будуть містити піки, які називають піками термостимульованої деполяризації (рис. 6.10).

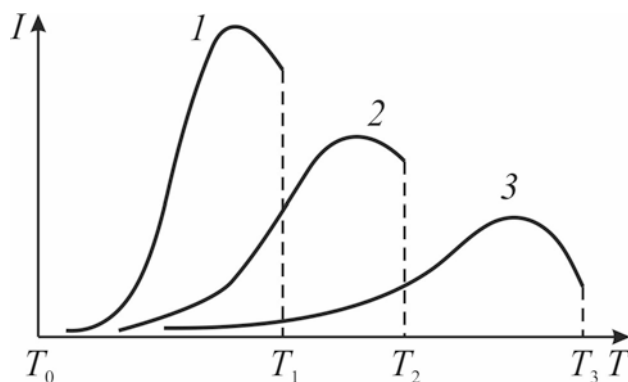


Рис. 6.10. Піки термостимульованої деполяризації

Температурні залежності електричних струмів будуть містити піки й наявності протилежного процесу – поляризації зразка від рівноважного неполяризованого стану до стану, поляризованого полем E_2 . Спостережувані в такому процесі піки називають піками термостимульованої поляризації, а сам метод – методом термостимульованих струмів поляризації.

V. В електротехнічних пристроях відмови викликаються не тільки дефектністю ізоляції, але й провідників. Найбільш піддані відмовам контактні вузли. **Наявність або утворення окисних плівок на поверхні провідників** можуть привести до збільшення контактної опору й руйнуванню контакту через збільшене тепловиділення. Виявити такі дефекти можна або за відхиленням вольтамперної характеристики контактної вузла від закону Ома (використовується метод третьої гармоніки), або за низькочастотними шумами. І нелінійність характеристики, і шуми обумовлені появою між контактуючими металами діелектричного або напівпровідникового бар'єра. Ознакою утворення окисної плівки в контакті може бути знак і значення температурного коефіцієнта питомого опору. У металів ТКр додатний, в окисної плівки (діелектричної або напівпровідникової) – від'ємний.

Контрольні запитання

1. У чому полягає сутність руйнівних і неруйнівних методів діагностики?
2. Назвіть основні причини відмови й зовнішні фактори, що прискорюють процес зносу, для різних механізмів відмови (дифузійного, електродифузійного, термодифузійного, термофлуктуаційного й корозійного).
3. Опишіть вплив температури на час безвідмовної роботи виробів. Запишіть формулу для коефіцієнту прискорення відмови за температурного навантаження.

4. Для чого використовують термопольову обробку виробів? Запишіть формулу для коефіцієнту прискорення відмови за температурного навантаження з електричним полем постійного струму.
5. Для чого використовують термострумове тренування виробів? Запишіть формулу для коефіцієнту прискорення відмови за термострумового тренування виробів.
6. Перелічіть основні механічні випробування виробів.
7. У чому полягає сутність механічних випробувань виробів?
8. Перелічіть основні кліматичні випробування виробів.
9. У чому полягає сутність локальних методів неруйнівної діагностики?
10. Перелічіть методи реєстрації внутрішніх полів матеріалу виробу.
11. Опишіть теплові методи контролю якості виробів.
12. Чим відрізняються активні та пасивні методи теплової дефектоскопії?
13. Поясніть сутність магнітних методів дефектоскопії.
14. Опишіть магнітопорошковий метод магнітної діагностики.
15. Опишіть магнітографічний метод магнітної діагностики.
16. Опишіть ферозондовий метод магнітної діагностики.
17. Опишіть вихорострумовий метод магнітної діагностики.
18. Для чого використовують метод електростатичного контролю якості виробів (метод Кельвіна). Поясніть сутність методу.
19. Перелічіть методи дефектоскопії за реакцією виробу на зовнішнє випромінювання.
20. У чому полягає сутність акустичної дефектоскопії?
21. Опишіть тіньову діагностику виробів.
22. Опишіть лунолокаційну діагностику виробів.
23. Опишіть імпедансну діагностику виробів.
24. Опишіть резонансну діагностику виробів.
25. Опишіть акустико-емісійну діагностику виробів.
26. Поясніть сутність капілярної дефектоскопії.
27. Наведіть стадії процесу виявлення дефектів капілярним методом.

28. У чому полягає сутність радіохвильової дефектоскопії?
29. Опишіть радіаційну дефектоскопію.
30. Поясніть сутність методів течешування.
31. Опишіть гідравлічні (рідинні) методи контролю герметичності.
32. Опишіть газогідравлічні методи контролю герметичності.
33. Опишіть газові методи контролю герметичності.
34. У чому полягає сутність інтегральних методів неруйнівної діагностики?
35. Що таке інформативні параметри виробів?
36. Опишіть метод часткових розрядів для пошуку газових включень в ізоляції виробів.
37. Опишіть методи визначення наявності підвищеного вмісту іонів у діелектрику.
38. Опишіть методи визначення наявності вологи в ізоляції. Перелічіть основні показники опору ізоляції.
39. Для чого використовують методи термостимульованих струмів поляризації та деполяризації? У чому полягає сутність методів?
40. Опишіть методи виявлення окисних плівок на поверхні провідників.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

1. Iliescu B. Chemical Composition of Structures Obtained Inside Quartz Crystals by Sodium Electrodiffusion / B. Iliescu, I. Enculescu, I. Pera, G. Alexe, S. Polosan, A. Stanculescu // Cryst. Res. Technol. – 2001. – Vol. 36, Iss. 4–5. – PP. 403–410.
2. Бакунцев А. В. Физические основы надежности. Методические указания по курсу / А. В. Бакунцев. – К. : КПИ, 1982. – 63 с.
3. Бердычевский В. Е. Неразрушающий контроль элементов и узлов радиоэлектронной аппаратуры / В. Е. Бердычевский, Л. Г. Дубицкий, Г. М. Сушинцев, А. Н. Агеев. – М. : Сов. радио, 1976. – 296 с.
4. Власов В. Е. Системы технологического обеспечения качества компонентов микроэлектронной аппаратуры / В. Е. Власов, В. П. Захаров, А. И. Коробков. – М. : Радио и связь, 1987. – 156 с.
5. Воробьев В. Л. Термодинамические основы диагностики и надежности микроэлектронных устройств / В. Л. Воробьев. – М. : Наука, 1989. – 160 с.
6. Григорьев В. П. Защита металлов от коррозии / В. П. Григорьев // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 6. – С. 62–67.
7. Данилин Н. С. Неразрушающий контроль качества продукции радиоэлектроники / Н. С. Данилин. – М. : Из-во Стандартов, 1976. – 240 с.
8. де Гроот С. Неравновесная термодинамика / С. де Гроот, П. Мазур. – М. : Мир, 1964. – 456 с.
9. Доценко Н. С. Долговечность элементов радиоэлектронной аппаратуры (влияние влаги) / Н. С. Доценко, В. В. Соболев. – Л. : Энергия, 1973. – 160 с.
10. Жарин А. Л. Метод исследования поверхности металлов методом Кельвина / А. Л. Жарин, Н. А. Шипица, Д. И. Сарока // 4-й

- Белорусский семинар по сканирующей зондовой микроскопии : Сборник докладов, Гомель, 24-25 окт. 2000 г. – С. 22–26.
11. Кириленко В. М. Физические основы управления надежностью на стадии производства / В. М. Кириленко, А. В. Бакунцев. – К. : Знание, 1987. – 20 с.
 12. Кофанова Н. К. Коррозия и защита металлов : Учебное пособие / Н. К. Кофанова. – Алчевск : ДГМИ, 2003. – 205 с.
 13. Крячко В. В. Бесконтактный метод исследования зарядового состояния границы раздела полупроводник-диэлектрик / В. В. Крячко, М. Н. Левин, А. В. Татаринцев, Е. Н. Бормонтов // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, Вып. 10. – С. 128–133.
 14. Кузьменко П. П. Электроперенос, термоперенос и диффузия в металлах / П. П. Кузьменко. – К. : Вища школа, 1983. – 151 с.
 15. Лачинов А. Н. О механизмах термостимулированной деполяризации в полидифениленфталиде / А. Н. Лачинов, В. Х. Ильясов, А. Ф. Пономарев // Химическая физика полимерных материалов. – 2009. – Т. 28, № 8. – С. 78–83.
 16. Левин Б. Р. Теория надежности радиотехнических систем. Учебное пособие для вузов / Б. Р. Левин. – М. : Сов. радио, 1978. – 264 с.
 17. Лушпа А. И. Основы химической термодинамики и кинетики химических реакций : Учеб. пособие / А. И. Лушпа. – М. : Машиностроение, 1981. – 240 с.
 18. Меламедов И. И. Физические основы надежности (Введение в физику отказов) / И. И. Меламедов. – Л. : Энергия, 1970. – 152 с.
 19. Мозгалеvский А. В. Техническая диагностика. Учебное пособие для вузов / А. В. Мозгалеvский, Д. В. Гаскаров. – М. : Высшая школа, 1975. – 207 с.
 20. Надежность электронных элементов и систем / под ред. Х. Шнайдера. – М. : Мир, 1977. – 263 с.

21. Неразрушающий контроль и диагностика : Справочник / В. В. Ключев, Ф. Р. Соснин, А. В. Ковалев и др.; Под ред. В. В. Ключева. 2-е изд., испр. и доп. – М. : Машиностроение, 2003. – 656 с.
22. Регель З. Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / З. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М. : Наука, 1974. – 560 с.
23. Розенбаум В. М. Аналитическое описание токов термостимулированной поляризации и деполяризации / В. М. Розенбаум, О. Е. Цёмик // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, Вып. 10. – С. 2046–2051.
24. Сынов В. Ф. Физические основы надежности интегральных схем / В. Ф. Сынов, Р. Н. Пивоварова, В. К. Петров, Т. В. Долматова; под ред. Ю. Г. Миллера. – М. : Сов. радио, 1976. – 320 с.
25. Фикс В. Б. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках (Электроперенос) / В. Б. Фикс. – М. : Наука, 1969. – 296 с.
26. Чернышев А. А. Основы надежности полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А. А. Чернышев. – М. : Радио и связь, 1988. – 256 с.
27. Экилик В. В. Теория коррозии и защиты металлов / В. В. Экилик. – Ростов-на-Дону, 2004. – 67 с.